



PCT/EP 03 / 09636

25 FEB 2005

SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
CONFÉDÉRATION SUISSE
CONFEDERAZIONE SVIZZERA

REC'D 13 OCT 2003

WIPO

PCT

Bescheinigung

Die beiliegenden Akten stimmen mit den ursprünglichen technischen Unterlagen des auf der nächsten Seite bezeichneten Patentgesuches für die Schweiz und Liechtenstein überein. Die Schweiz und das Fürstentum Liechtenstein bilden ein einheitliches Schutzgebiet. Der Schutz kann deshalb nur für beide Länder gemeinsam beantragt werden.

Attestation

Les documents ci-joints sont conformes aux pièces techniques originales de la demande de brevet pour la Suisse et le Liechtenstein spécifiée à la page suivante. La Suisse et la Principauté de Liechtenstein constituent un territoire unitaire de protection. La protection ne peut donc être revendiquée que pour l'ensemble des deux Etats.

Attestazione

I documenti allegati sono conformi agli atti tecnici originali della domanda di brevetto per la Svizzera e il Liechtenstein specificata nella pagina seguente. La Svizzera e il Principato di Liechtenstein formano un unico territorio di protezione. La protezione può dunque essere rivendicata solamente per l'insieme dei due Stati.

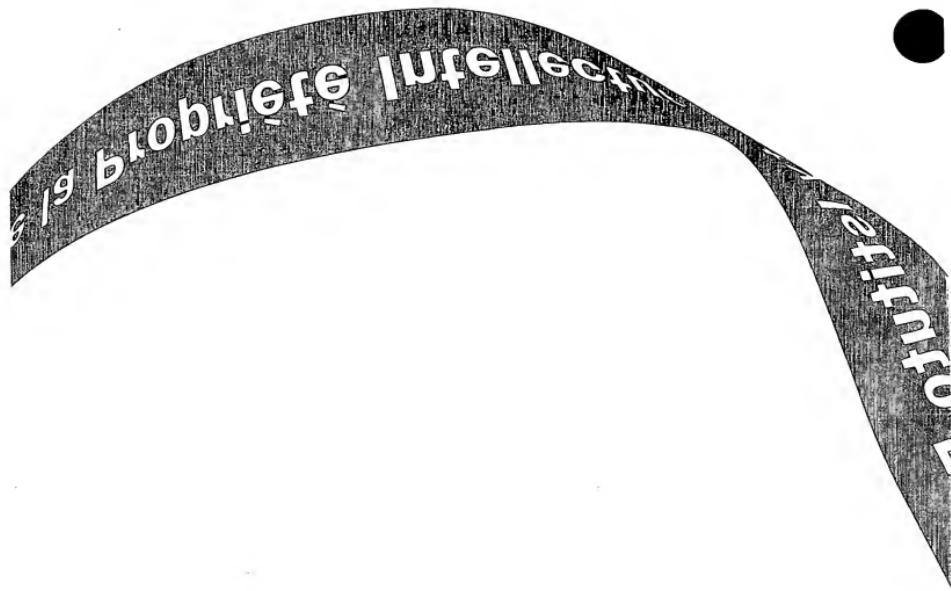
Bern, 18. JUNI 2003

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

Eidgenössisches Institut für Geistiges Eigentum
Institut Fédéral de la Propriété Intellectuelle
Istituto Federale della Proprietà Intellettuale

Patentverfahren
Administration des brevets
Amministrazione dei brevetti

Heinz Jenni



1868. 6. 1

Patentgesuch Nr. 2002 1487/02

HINTERLEGUNGSBESCHEINIGUNG (Art. 46 Abs. 5 PatV)

Das Eidgenössische Institut für Geistiges Eigentum bescheinigt den Eingang des unten näher bezeichneten schweizerischen Patentgesuches.

Titel:
Pestizid aktive Phenolderivate.

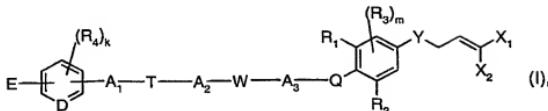
Patentbewerber:
Syngenta Participations AG
Schwarzwaldallee 215
4058 Basel

Anmeldedatum: 30.08.2002

Voraussichtliche Klassen: A01N, C07C, C07D

Pestizid aktive Phenolderivate

Die vorliegende Erfindung betrifft (1) Verbindungen der Formel



worin

A_1 und A_2 unabhängig voneinander eine Bindung oder eine C_1-C_6 -Alkylenbrücke, welche gegebenenfalls unabhängig voneinander ein- bis sechsmal mit C_3-C_8 -Cycloalkyl, C_3-C_8 -Cycloalkyl- C_1-C_6 -alkyl oder C_1-C_3 -Haloalkyl substituiert ist;

A_3 eine C_1-C_6 -Alkylenbrücke, welche gegebenenfalls unabhängig voneinander ein- bis sechsmal mit C_3-C_8 -Cycloalkyl, C_3-C_8 -Cycloalkyl- C_1-C_6 -alkyl oder C_1-C_3 -Haloalkyl substituiert ist;

D CH oder N;

W O, NR_6 , S, SO, SO_2 , $-C(=O)-O-$, $-O-C(=O)-$, $-C(=O)-NR_7-$ oder $-NR_7-C(=O)-$;

T eine Bindung, O, NH, NR_6 , S, SO, SO_2 , $-C(=O)-O-$, $-O-C(=O)-$, $-C(=O)-NR_7-$ oder $-NR_7-C(=O)-$;

Q O, NR_6 , S, SO oder SO_2 ;

Y O, NR_6 , S, SO oder SO_2 ;

X_1 und X_2 unabhängig voneinander Fluor, Chlor oder Brom;

R_1 , R_2 und R_3 unabhängig voneinander H, Halogen, OH, SH, CN, Nitro, C_1-C_6 -Alkyl, C_1-C_6 -Haloalkyl, C_1-C_6 -Alkylcarbonyl, C_2-C_6 -Alkenyl, C_2-C_6 -Haloalkenyl, C_2-C_6 -Alkinyl, C_1-C_6 -Alkoxy, C_1-C_6 -Haloalkoxy, C_2-C_6 -Alkenyloxy, C_2-C_6 -Haloalkenyloxy, C_2-C_6 -Alkinyloxy, $-(S=O)-C_1-C_6$ -Alkyl, $-(SO)_2-C_1-C_6$ -Alkyl, C_1-C_6 -Alkoxy carbonyl oder C_2-C_6 -Haloalkenyloxy; wobei, wenn m 2 ist, die Substituenten R_3 unabhängig voneinander sind;

R_4 H, Halogen, OH, SH, CN, Nitro, C_1-C_6 -Alkyl, C_1-C_6 -Haloalkyl, C_1-C_6 -Alkylcarbonyl, C_2-C_6 -Alkenyl, C_2-C_6 -Haloalkenyl, C_2-C_6 -Alkinyl, C_1-C_6 -Alkoxy, C_1-C_6 -Haloalkoxy, C_2-C_6 -Alkenyloxy, C_2-C_6 -Haloalkenyloxy, C_2-C_6 -Alkinyloxy, $-(S=O)-C_1-C_6$ -Alkyl, $-(SO)_2-C_1-C_6$ -Alkyl, C_1-C_6 -Alkoxy carbonyl oder C_2-C_6 -Haloalkenyloxy; wobei, wenn k grösser als 1 ist, die

187/02

- 2 -

Substituenten R₄ unabhängig voneinander sind; oder N(R₅)₂, worin die beiden R₅ unabhängig voneinander sind;

R₅ H, CN, OH, C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Haloalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Haloalkoxy, C₂-C₆-Alkenyloxy, C₂-C₆-Haloalkenyloxy, C₂-C₆-Alkinyloxy, -C(=O)R₆, -C(=S)R₆, Phenyl, Benzyl; oder Phenyl, Phenylcarbonyl oder Benzyl, welche im aromatischen Ring unabhängig voneinander ein- bis fünffach mit Substituenten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Halogen, C₁-C₆-Alkyl, Halogen-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Halogen-C₁-C₆-alkoxy, Hydroxy, Cyano und Nitro substituiert sind;

oder beiden R₅ gemeinsam eine vier- bis achtgliedrige, geradkettige oder verzweigte, Alkenenbrücke bilden, worin gegebenenfalls eine CH₂-Gruppe durch O, S oder NR₉ ersetzt ist, bilden, und die Alkenenbrücke gegebenenfalls unabhängig voneinander ein- bis viermal mit C₃-C₈-Cycloalkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl-C₁-C₆-alkyl oder C₁-C₃-Haloalkyl substituiert ist; oder mit

R₆ H, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₃-Haloalkyl, C₁-C₃-Haloalkylcarbonyl, C₁-C₆-Alkoxyalkyl, C₁-C₆-Alkylcarbonyl oder C₃-C₈-Cycloalkyl;

R₇ H, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₃-Haloalkyl, C₁-C₃-Haloalkylcarbonyl, C₁-C₆-Alkoxyalkyl, C₁-C₆-Alkylcarbonyl oder C₃-C₈-Cycloalkyl;

R₈ C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Haloalkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Haloalkenyl, C₂-C₆-Alkinyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Haloalkoxy, C₂-C₆-Alkenyloxy, C₂-C₆-Haloalkenyloxy, C₂-C₆-Alkinyloxy, C₃-C₈-Cycloalkyl, Phenyl, Benzyl; oder Phenyl oder Benzyl, welche gegebenenfalls ein- bis dreifach unabhängig voneinander mit Substituenten ausgewählt aus Halogen, CN, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Haloalkyl, C₁-C₆-Alkylcarbonyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Haloalkenyl, C₂-C₆-Alkinyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Haloalkoxy, C₁-C₆-Alkoxy carbonyl, C₁-C₃-Haloalkoxy-carbonyl, und C₂-C₆-Haloalkenyloxy substituiert ist;

R₉ H, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₃-Haloalkyl, C₁-C₃-Haloalkylcarbonyl, C₁-C₆-Alkoxyalkyl, C₁-C₆-Alkylcarbonyl oder C₃-C₈-Cycloalkyl;

k, falls D Stickstoff bedeutet, 1, 2 oder 3; oder, falls D CH bedeutet, 1, 2, 3 oder 4;

m 1 oder 2;

E Heteroaryl, welches gegebenenfalls – je nach Substitutionsmöglichkeit am Ring, ein- bis vierfach unabhängig voneinander mit Substituenten ausgewählt aus R₁₀ substituiert ist; und

487/02

- 3 -

R₁₀ Halogen, CN, NO₂, OH, SH, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Haloalkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Haloalkenyl, C₃-C₆-Alkinyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₃-C₆ Cycloalkyl-C₁-C₆Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Haloalkoxy, C₁-C₆-Alkenyloxy, C₂-C₆-Haloalkenyloxy, C₃-C₆ Alkinyloxy, C₃-C₆-Haloalkinyloxy, C₃-C₆-Cycloalkyl-C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylcarbonyl, C₁-C₆-Haloalkylcarbonyl, C₁-C₆-Alkoxy carbonyl, C₁-C₆-Alkylcarbonyl-C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy carbonyl-C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkythio, C₁-C₆-Alkenylthio, C₃-C₆-Cycloalkyl-C₁-C₆-alkylthio, C₃-C₆-Haloalkinyl, C₂-C₆-Haloalkenylthio, C₁-C₆-Haloalkylthio, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Haloalkoxy-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆ Alkenyloxy-C₁-C₆-alkyl, C₂-C₆ Haloalkenyloxy-C₁-C₆-alkyl, NH2, NH(C₁-C₆-Alkyl), N(C₁-C₆-Alkyl)₂, C₁-C₆-Alkyl-carbonylamino, C₁-C₆-Haloalkylcarbonylamino, C₁-C₆-Alkoxy carbonylamino, C₁-C₆-Alkyl-aminocarbonylamino; gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder gegebenenfalls substituiertes Benzyl bedeutet;

und gegebenenfalls ihre möglichen E/Z-Isomeren, E/Z-Isomerengemische und/oder Tautomeren, jeweils in freier Form oder in Salzform, ein Verfahren zur Herstellung und die Verwendung dieser Verbindungen, E/Z-Isomeren und Tautomeren, Schädlingsbekämpfungsmittel, deren Wirkstoff aus diesen Verbindungen, E/Z-Isomeren und Tautomeren ausgewählt ist, und ein Verfahren zur Herstellung und die Verwendung dieser Mittel, Zwischenprodukte, und gegebenenfalls ihre möglichen E/Z-Isomeren, E/Z-Isomerengemische und/oder Tautomeren, in freier Form oder in Salzform, zur Herstellung dieser Verbindungen, gegebenenfalls Tautomere, in freier Form oder in Salzform, dieser Zwischenprodukte und ein Verfahren zur Herstellung und die Verwendung dieser Zwischenprodukte und ihrer Tautomeren.

In der Literatur werden gewisse Dihaloallylderivate als Wirkstoffe in Schädlingsbekämpfungsmitteln vorgeschlagen. Die biologischen Eigenschaften dieser bekannten Verbindungen vermögen auf dem Gebiet der Schädlingsbekämpfung jedoch nicht voll zu befriedigen, weshalb das Bedürfnis besteht, weitere Verbindungen mit schädlingsbekämpfenden Eigenschaften, insbesondere zur Bekämpfung von Insekten und Vertretern der Ordnung Acarina, zur Verfügung zu stellen, wobei diese Aufgabe erfindungsgemäß durch die Bereitstellung der vorliegenden Verbindungen der Formel (I) gelöst wird.

Die Verbindungen der Formel (I) und gegebenenfalls ihre Tautomeren können Salze, z.B. Säureadditionssalze, bilden. Diese werden beispielsweise mit starken anorganischen Säuren, wie Mineralsäuren, z.B. Schwefelsäure, einer Phosphorsäure oder einer Halogenwasserstoffsäure, mit starken organischen Carbonsäuren, wie gegebenenfalls, z.B. durch Halogen, substituierten C₁-C₄-Alkancarbonsäuren, z.B. Essigsäure, wie gegebenenfalls un-

87/02

- 4 -

gesättigten Dicarbonsäuren, z.B. Oxal-, Malon-, Malein-, Fumar- oder Phthalsäure, wie Hydroxycarbonsäuren, z.B. Ascorbin-, Milch-, Äpfel-, Wein- oder Zitronensäure, oder wie Benzoesäure, oder mit organischen Sulfonsäuren, wie gegebenenfalls, z.B. durch Halogen, substituierten C₁-C₄-Alkan- oder Arylsulfonsäuren, z.B. Methan- oder p-Toluolsulfonsäure, gebildet. Ferner können Verbindungen der Formel (I) mit mindestens einer aciden Gruppe Salze mit Basen bilden. Geeignete Salze mit Basen sind beispielsweise Metallsalze, wie Alkali- oder Erdalkalimetallsalze, z.B. Natrium-, Kalium- oder Magnesiumsalze, oder Salze mit Ammoniak oder einem organischen Amin, wie Morphin, Piperidin, Pyrrolidin, einem Mono-, Di- oder Triniederalkylamin, z.B. Ethyl-, Diethyl-, Triethyl- oder Dimethyl-propyl-amin, oder einem Mono-, Di- oder Trihydroxyniederalkylamin, z.B. Mono-, Di- oder Triethanolamin. Weiterhin können gegebenenfalls entsprechende innere Salze gebildet werden. Bevorzugt ist die einerseits die freie Form. Unter den Salzen der Verbindungen der Formel (I) sind die agrochemisch vorteilhaften Salze bevorzugt. Vorstehend und nachfolgend sind unter den freien Verbindungen der Formel (I) bzw. ihren Salzen gegebenenfalls auch die entsprechenden Salze bzw. unter den Salzen auch die freien Verbindungen der Formel (I) zu verstehen. Entsprechendes gilt für Tautomere von Verbindungen der Formel (I) und deren Salze.

Die vor- und nachstehend verwendeten Allgemeinbegriffe haben, sofern nicht abweichend definiert, die nachfolgend aufgeführten Bedeutungen.

Halogen, als Gruppe per se sowie als Strukturelement von anderen Gruppen und Verbindungen, wie von Halogenalkyl, Halogencycloalkyl, Halogenalkenyl, Halogenalkinyl und Halogenalkoxy, ist Fluor, Chlor, Brom oder Iod, insbesondere Fluor, Chlor oder Brom, vor allem Fluor oder Chlor, insbesondere Chlor.

Kohlenstoffhaltige Gruppen und Verbindungen enthalten, sofern nicht abweichend definiert, jeweils 1 bis und mit 20, vorzugsweise 1 bis und mit 18, vor allem 1 bis und mit 10, besonders 1 bis und mit 6, vor allem 1 bis und mit 4, besonders 1 bis und mit 3, insbesondere 1 oder 2, Kohlenstoffatome, ganz besonders bevorzugt ist Methyl.

Alkylen ist ein geradkettiges oder verzweigtes Brückenglied; insbesondere handelt es sich um -CH₂-, -CH₂CH₂-, -CH₂-CH₂-CH₂-, -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-, -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-, -CH(CH₃)-, -CH₂(CH₃)CH₂-CH₂-, -CH(C₂H₅)-, -C(CH₃)₂-, -CH(CH₃)CH₂-, -CH(CH₃)CH(CH₃)-, oder -CH₂C(CH₃)₂-CH₂-.

Alkyl - als Gruppe per se sowie als Strukturelement von anderen Gruppen und Verbindungen, wie beispielsweise von Halogenalkyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, Halogenalkoxy,

Alkoxy carbonyl, Alkylthio, Halogenalkylthio, Alkylsulfonyl und Alkylsulfonyloxy ist - jeweils unter gebührender Berücksichtigung der von Fall zu Fall umfassten Anzahl der in der entsprechenden Gruppe oder Verbindung enthaltenen Kohlenstoffatome - entweder geradkettig, z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, n-Hexyl, n-Octyl, n-Decyl, n-Dodecyl, n-Hexadecyl oder n-Octadecyl, oder verzweigt, z.B. Isopropyl, Isobutyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl, Isopentyl, Neopentyl oder Isohexyl.

Alkenyl und Alkinyl - als Gruppen per se sowie als Strukturelemente von anderen Gruppen und Verbindungen, wie von Halogenalkenyl, Halogenalkinyl, Alkenyloxy, Halogenalkenyloxy, Alkinyloxy oder Halogenalkinyloxy - sind geradkettig oder verzweigt und enthalten jeweils zwei oder vorzugsweise eine ungesättigte Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung(en). Beispielhaft genannt seien Vinyl, Prop-2-en-1-yl, 2-Methylprop-2-en-1-yl, But-2-en-1-yl, But-3-en-1-yl, Prop-2-in-1-yl, But-2-in-1-yl und But-3-in-1-yl.

Cycloalkyl - als Gruppe per se sowie als Strukturelement von anderen Gruppen und Verbindungen, wie beispielsweise von Alkyl - ist Cyclopropyl, Cyclabutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl und Cyclooctyl. Bevorzugt sind, Cyclopentyl und Cyclohexyl, besonders Cyclopropyl.

Halogensubstituierte kohlenstoffhaltige Gruppen und Verbindungen, wie Halogenalkyl und Halogenalkoxy, können teilweise halogeniert oder perhalogeniert sein, wobei im Falle von Mehrfach-Halogenierung die Halogensubstituenten gleich oder verschieden sein können. Beispiele für Halogenalkyl - als Gruppe per se sowie als Strukturelement von anderen Gruppen und Verbindungen, wie von Halogenalkoxy - sind das ein- bis dreifach durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituierte Methyl, wie CHF_2 , CF_3 oder CH_2Cl ; das ein- bis fünflich durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituierte Ethyl, wie CH_2CF_3 , CF_2CF_3 , CF_2CCl_3 , CF_2CHCl_2 , CF_2CHF_2 , CF_2CFCl_2 , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, CF_2CHBr_2 , CF_2CHClF , CF_2CHBrF oder CClFCHClF ; das ein- bis siebenfach durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituierte Propyl oder Isopropyl, wie $\text{CH}_2\text{CHBrCH}_2\text{Br}$, $\text{CF}_2\text{CHFCF}_3$, $\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$, $\text{CH}(\text{CF}_3)_2$ oder $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$; und das ein- bis neunfach durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituierte Butyl oder eines seiner Isomeren, wie $\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CHFCF}_3$, $\text{CF}_2(\text{CF}_2)_2\text{CF}_3$ oder $\text{CH}_2(\text{CF}_2)_2\text{CF}_3$.

Aryl bedeutet vor allem Phenyl oder Naphthyl, bevorzugt ist Phenyl.

Unter Heteroaryl versteht man einen fünf- bis siebgliedrigen, vor allem fünfgliedrigen, monocyclischen aromatischen Ring, welcher ein bis vier Heteroatome ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus N, O und S, besonders N und S, enthält, oder ein bicyclisches Heteroaryl, das sowohl nur in einem - wie beispielsweise in Chinolinyl, Chinoxalinyl,

Indolinyl, Benzothiophenyl oder Benzofuranyl - als auch in beiden Ringen - wie beispielsweise in Pteridinyl oder Purinyl - unabhängig voneinander eines oder mehrere Heteroatome, ausgewählt aus N, O und S, enthalten kann. Bevorzugt sind Pyridyl, Pyrimidyl, Pyrazinyl, Pyridazinyl, s-Triazinyl, 1,2,4-Triazinyl, Thienyl, Furanyl, Pyranyl, Pyrrolyl, Pyrazolyl, Imidazolyl, Thiazolyl, 1,2,3-Triazolyl, 1,2,4-Triazolyl, Oxazolyl, Isoxazolyl; Thiadiazolyl, Oxadiazolyl, Tetrazolyl, Benzothienyl, Chinolinyl, Chinoxalinyl, Benzofuranyl, Benzimidazolyl, Indolyl, Cumarinyl, oder Indazolyl, welche bevorzugt über ein C-Atom gebunden sind;

besonders bevorzugt sind Thienyl, Pyrrolyl, Pyrazolyl, Imidazolyl, Thiazolyl, 1,2,3-Triazolyl, 1,2,4-Triazolyl, 1,3,4-Thiadiazolyl, Oxazolyl, Isoxazolyl, Thiadiazolyl, 1,2,4-Oxadiazolyl, oder Tetrazolyl.

Bevorzugte Ausführungsformen im Rahmen der Erfindung sind

(2) Verbindungen gemäss (1) der Formel (I) worin X₁ und X₂ Chlor oder Brom, besonders Chlor sind;

(3) Verbindungen gemäss (1) bis (3) der Formel (I) worin die Gruppe A₁-T-A₂ eine Bindung ist;

(4) Verbindungen gemäss (1) bis (3) der Formel (I) worin W Sauerstoff, -C(=O)O- oder -C(=O)NH-, besonders O ist;

(5) Verbindungen gemäss (1) bis (4) der Formel (I) worin A₃ eine geradkettige Alkylenbrücke, besonders Ethylen, Propylen oder Butylen, besonders Propylen, ist

(6) Verbindungen gemäss (1) bis (5) der Formel (I) worin Q Sauerstoff ist;

(7) Verbindungen gemäss (1) bis (6) der Formel (I) worin Y Sauerstoff ist;

(8) Verbindungen gemäss (1) bis (7) der Formel (I) worin R₁ und R₂ Brom oder Chlor, besonders Chlor, sind;

(9) Verbindungen gemäss (1) bis (8) der Formel (I) worin R₃ Wasserstoff ist;

(10) Verbindungen gemäss (1) bis (9) der Formel (I) worin R₄ Wasserstoff ist;

(11) Verbindungen gemäss (1) bis (10) der Formel (I) worin R₅ H, C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Haloalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Haloalkoxy, C₂-C₆-Alkenyloxy, C₂-C₆-Haloalkenyloxy, C₂-C₆-Alkinyloxy;

(12) Verbindungen gemäss (1) bis (11) der Formel (I) worin R₆ -C(=O)R₈ oder -C(=S)R₈, und R₆ C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Haloalkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Haloalkenyl,

$C_2\text{-}C_6$ -Alkinyl, $C_1\text{-}C_6$ -Alkoxy, $C_1\text{-}C_6$ -Haloalkoxy, $C_2\text{-}C_6$ -Alkenyloxy, $C_2\text{-}C_6$ -Haloalkenyloxy, $C_2\text{-}C_6$ -Alkinyloxy, $C_3\text{-}C_6$ -Cycloalkyl oder Phenyl ist;

(13) Verbindungen gemäss (1) oder (2 und (4 bis (11 der Formel (I) worin A_1 eine Bindung, T Sauerstoff und A_2 eine $C_1\text{-}C_6$ -Alkylenbrücke ist;

(14) Verbindungen gemäss (1) oder (2) der Formel (I) worin A_1 eine Bindung, T $-C(=O)O-$, worin der Sauerstoff an A_2 gebunden ist, oder $-C(=O)NH-$, worin NH an A_2 gebunden ist, und A_2 eine $C_1\text{-}C_6$ -Alkylenbrücke ist;

(15) Verbindungen gemäss (1) bis (14) der Formel (I) worin E ein fünf- bis sieben-gliedriges, monocyclisches Heteroaryl mit ein bis vier Heteroatomen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus N, O und S, oder bicyclisches Heteroaryl, das sowohl nur in einem als auch in beiden Ringen unabhängig voneinander eines oder mehrere Heteroatome ausgewählt aus N, O und S, enthalten kann, und welches unsubstituiert ist oder einen oder zwei Substituenten R_{10} trägt; besonders welches unsubstituiert ist oder einen Substituenten R_{10} trägt;

bevorzugt fünfgliedriges, monocyclisches Heteroaryl mit zwei bis vier Heteroatomen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus N, O und S;

besonders bevorzugt fünfgliedriges, monocyclisches Heteroaryl mit ein oder zwei N-Atomen und einem O-Atom;

ebenfalls besonders bevorzugt fünfgliedriges, monocyclisches Heteroaryl mit drei oder vier N-Atomen;

(16) Verbindungen gemäss (1) bis (15) der Formel (I) worin R_{10} H, CN, OH, NO_2 , SH, $C_1\text{-}C_6$ -Alkyl, $C_1\text{-}C_6$ -Haloalkyl, $C_2\text{-}C_6$ -Alkenyl, $C_1\text{-}C_6$ -Alkoxy, $C_1\text{-}C_6$ -Alkylcarbonyl, $C_1\text{-}C_6$ -Alkoxycarbonyl, $C_1\text{-}C_6$ -Alkylthio, $C_1\text{-}C_6$ -Haloalkoxy, $C_2\text{-}C_6$ -Alkenyloxy, $C_2\text{-}C_6$ -Alkinyloxy, $C_2\text{-}C_6$ -Alkenylthio, $C_3\text{-}C_6$ -Cycloalkyl, $C_3\text{-}C_6$ -Cycloalkyl-C₁-C₆-alkyl, Cycloalkyl-C₁-C₆-alkoxy oder Cycloalkyl-C₁-C₆-alkylthio;

besonders $C_1\text{-}C_6$ -Alkyl, $C_1\text{-}C_6$ -Haloalkyl, $C_2\text{-}C_6$ -Alkenyl, $C_1\text{-}C_6$ -Alkoxy, $C_1\text{-}C_6$ -Alkylthio, $C_2\text{-}C_6$ -Alkenyloxy, $C_2\text{-}C_6$ -Alkenylthio, $C_3\text{-}C_6$ -Cycloalkyl, Cycloalkyl-C₁-C₆-alkoxy oder Cycloalkyl-C₁-C₆-alkylthio bedeutet;

(17) Verbindungen gemäss (1) bis (15) der Formel (I) worin E Tetrazol-1-yl bedeutet, welches unsubstituiert oder einfach mit $C_1\text{-}C_6$ Alkyl, $C_1\text{-}C_6$ -Haloalkyl, $C_2\text{-}C_6$ -Alkenyl, $C_2\text{-}C_6$ -Haloalkenyl, $C_3\text{-}C_6$ Cycloalkyl-C₁-C₆ Alkyl, $C_1\text{-}C_6$ Alkoxy, $C_1\text{-}C_6$ Haloalkoxy, $C_1\text{-}C_6$ Alkenyloxy,

$C_2\text{-}C_6$ Haloalkenyloxy, $C_3\text{-}C_6$ Alkinyloxy, $C_3\text{-}C_6$ Cycloalkyl-C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆ Alkthio, C₁-C₆ Haloalkthio, C₁-C₆ Alkenylthio, C₂-C₆ Haloalkenylthio, C₃-C₆ Alkinylthio oder C₃-C₆ Cycloalkyl-C₁-C₆-Alkylthio substituiert ist.

(18) Verbindungen gemäss (1) bis (15) der Formel (1) worin E Tetrazol-5-yl bedeutet, welches unsubstituiert oder einfach in 2-Position mit C₁-C₆ Alkyl, C₁-C₆-Haloalkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Haloalkenyl oder C₃-C₆ Cycloalkyl-C₁-C₆ Alkyl substituiert ist.

(19) Verbindungen gemäss (1) bis (15) der Formel (1) worin E 1,2,4-Oxadiazol-3-yl bedeutet, welches unsubstituiert oder einfach mit CN, Halogen, C₁-C₆ Alkyl, C₁-C₆-Haloalkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Haloalkenyl, C₃-C₆ Alkinyl, C₃-C₆ Cycloalkyl, C₁-C₆-Alkylcarbonyl, C₁-C₆-Haloalkylcarbonyl oder C₁-C₆ Alkoxy carbonyl substituiert ist.

(20) Verbindungen gemäss (1) bis (15) der Formel (1) worin E Isoxazol-3-yl bedeutet, welches unsubstituiert oder einfach mit Halogen, C₁-C₆ Alkyl, C₁-C₆-Haloalkyl, C₁-C₆-Alkoxy-methyl, C₁-C₆-Haloalkoxy-methyl, C₁-C₆-Haloalkylcarbonyloxy-methyl, C₁-C₆-Alkylcarbonyl, C₁-C₆ Haloalkylcarbonyl oder C₁-C₆ Alkoxy carbonyl substituiert ist.

(21) Verbindungen gemäss (1) bis (15) der Formel (1) worin E Thiazol-2-yl bedeutet, welches unsubstituiert oder einfach mit Halogen, OH, CN, C₁-C₆ Alkyl, C₁-C₆-Haloalkyl, C₃-C₆ Cycloalkyl, C₁-C₆-Alkylcarbonyl, C₁-C₆-Haloalkylcarbonyl oder C₁-C₆-Alkoxy carbonyl substituiert ist.

(22) Verbindungen gemäss (1) bis (15) der Formel (1) worin E 1,3,4-Thiadiazol-2-yl bedeutet, welches unsubstituiert oder einfach mit Halogen, CN, C₁-C₆ Alkyl, C₁-C₆-Haloalkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Haloalkenyl, C₃-C₆ Cycloalkyl-C₁-C₆ Alkyl, C₁-C₆ Alkoxy, C₁-C₆-Haloalkoxy, C₁-C₆ Alkenyloxy, C₂-C₆ Haloalkenyloxy, C₃-C₆ Alkinyloxy, C₃-C₆ Cycloalkyl-C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆ Alkthio, C₁-C₆ Haloalkthio, C₁-C₆ Alkenylthio, C₂-C₆ Haloalkenylthio, C₃-C₆ Alkinylthio oder C₃-C₆ Cycloalkyl-C₁-C₆-Alkylthio substituiert ist.

(23) Verbindungen gemäss (1) bis (15) der Formel (1) worin E 1,2,4-Triazol-3-yl bedeutet, welches am Stickstoff in 1, 2 oder 4-Position unsubstituiert oder mit C₁-C₆-Alkyl substituiert ist und in 5-Position unsubstituiert oder mit Halogen, NO₂, C₁-C₆ Alkyl, C₁-C₆-Haloalkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Haloalkenyl, C₃-C₆ Cycloalkyl-C₁-C₆ Alkyl, C₁-C₆ Alkoxy, C₁-C₆-Haloalkoxy, C₁-C₆ Alkenyloxy, C₂-C₆ Haloalkenyloxy, C₃-C₆ Alkinyloxy, C₃-C₆ Cycloalkyl-C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆ Alkthio, C₁-C₆ Haloalkthio, C₁-C₆ Alkenylthio, C₂-C₆ Haloalkenylthio,

1987/02

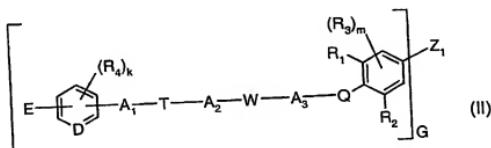
- 9 -

$C_3\text{-}C_6$ -Alkinylthio, $C_3\text{-}C_6$ Cycloalkyl-C₁-C₆-Alkylthio, NH₂, NH(C=O)C₁-C₆-Alkyl,
NH(C=O)C₁-C₆-Haloalkyl oder NH(C=O)O-C₁-C₆-Alkyl substituiert ist.

Besonders bevorzugt sind die in den Tabellen aufgeführten Verbindungen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I), oder einem Salz davon, dadurch gekennzeichnet, dass man

(a) Eine Verbindung der Formel



worin A_1 , A_2 , A_3 , D , E , W , Q , T , R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , m und k die gleichen Bedeutungen haben wie unter (1) für Formel (I) angegeben, Z_1 $\text{--}C(=\text{O})R_{11}$ und R_{11} H oder C₁-C₆-Alkyl ist, haben wie unter (1) für Formel (I) angegeben, Z_1 $\text{--}C(=\text{O})R_{11}$ und R_{11} H oder C₁-C₆-Alkyl ist, in Gegenwart eines Oxidationsmittels, vor allem einer Persäure, in eine Verbindung der Formel

G-Z_{2a} (IIIa);

worin Z_{2a} O-C(=O)-R₁₂ und R₁₂ C₁-C₆-Alkyl ist, und G die Bedeutung des Formelteils in der mit G bezeichneten Klammer der Formel (II) hat, überführt; entweder

(b₁) eine Verbindung der vorstehenden Formel (IIIa) oder der Formel

G-Z_{2b} (IIIb),

worin G die Bedeutung des Formelteils in der mit G bezeichneten Klammer der Formel (II) hat, Z_{3b} ein Radikal der Formel $\text{--}Y\text{--}C(=\text{O})R_{13}$ ist, W die gleichen Bedeutungen hat wie unter (1) für Formel (I) angegeben, und R₁₃ gegebenenfalls ein- bis dreifach unabhängig voneinander mit Halogen substituiertes C₁-C₁₂-Alkyl, oder gegebenenfalls ein- bis dreifach unabhängig voneinander mit Halogen, CN, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Haloalkyl, C₁-C₆-Alkylcarbonyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Haloalkenyl, C₂-C₆-Alkinyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Haloalkoxy, C₁-C₆-Alkoxycarbonyl oder C₂-C₆-Haloalkenyloxy substituiertes Phenyl ist, durch hydrolytische Spaltung in eine Verbindung der Formel

G-Z₃ (IV)

487/02

- 10 -

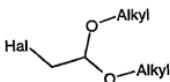
überführt, worin G die Bedeutung des Formelteils in der mit G bezeichneten Klammer der Formel (II) hat, Z₃ YH ist, und Y die gleichen Bedeutungen hat wie unter (1) für Formel (I) angegeben; oder

(c) eine Verbindung der Formel



worin Z₄ Y-CH₂-Phenyl ist, worin der Phenylrest gegebenenfalls ein- bis dreifach unabhängig voneinander mit Halogen, CN, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Haloalkyl, C₁-C₆-Alkylcarbonyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Haloalkenyl, C₂-C₆-Alkinyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Haloalkoxy, C₁-C₆-Alkoxy carbonyl oder C₂-C₆-Haloalkenyloxy substituiert ist, G die Bedeutung des Formelteils in der mit G bezeichneten Klammer der Formel (II) hat, und Y die in Formel (I) angegebenen Bedeutungen hat, durch Abspaltung der Benzylgruppe in eine Verbindung der Formel (IV), wie vorstehend definiert, überführt;

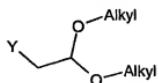
(d) die so erhaltene Verbindung der Formel (IV) in Gegenwart einer Base mit einer Verbindung der Formel



worin Hal ein Halogen, bevorzugt Brom oder Chlor, und Alkyl C₁-C₆-alkyl bedeutet, oder die beiden Alkylreste gemeinsam eine C₃-C₆-Alkylenbrücke bilden, zu einer Verbindung der Formel



umsetzt, worin G die Bedeutung des Formelteils in der mit G bezeichneten Klammer der Formel (II) hat, und Z₅



bedeutet, worin Alkyl und Y die vorstehend genannten Bedeutungen haben;

(e) die so erhaltene Verbindung der Formel (VI) durch Entschützen der Acetalfunktion in Gegenwart einer Säure in eine Verbindung der Formel



1467/02

- 11 -

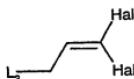
überführt, worin Z_6 eine Gruppe $-Y-CH_2-C(=O)H$ ist, G die gleiche Bedeutung hat wie vorstehend für die Verbindung der Formel (II) definiert, und Y die unter (1) für Formel (I) angegebenen Bedeutungen hat, entweder

(f₁) zur Herstellung einer Verbindung der Formel (I), worin X_1 und X_2 Chlor oder Brom sind, eine Verbindung der Formel (VII) mit einer Verbindung der Formel $C(X)_4$, worin X Chlor oder Brom ist, in Gegenwart eines Phosphins, umsetzt; oder

(f₂) zur Herstellung einer Verbindung der Formel (I), worin X_1 und X_2 Chlor ist, eine Verbindung der Formel (VII) zuerst mit CCl_3-COOH oder mit Chloroform in Gegenwart einer starken Base, dann mit Essigsäureanhydrid und anschliessend mit Zinkpulver in Essigsäure umsetzt; oder

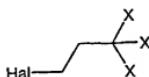
(f₃) zur Herstellung einer Verbindung der Formel (I), worin X_1 Fluor und X_2 Chlor oder Brom ist, eine Verbindung der Formel (VII) zuerst mit einer Verbindung der Formel CF_2X_2 , der Formel $CF_2XC(=O)ONa$, oder der Formel $CF_2C(=O)ONa$, in Gegenwart eines Phosphins umsetzt; oder

(g₁) zur Herstellung einer Verbindung der Formel (I), worin X_1 und X_2 Chlor oder Brom ist, eine Verbindung der Formel (IV) mit einer Verbindung der Formel



worin L_3 eine Abgangsgruppe, vorzugsweise Chlor oder Brom bedeutet, und Hal Chlor oder Brom ist, in Gegenwart einer Base umsetzt; oder

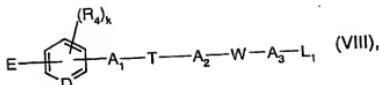
(g₂) zur Herstellung einer Verbindung der Formel (I), worin X_1 und X_2 Chlor oder Brom sind, eine Verbindung der Formel (IVa) oder (IVb) mit einer Verbindung der Formel



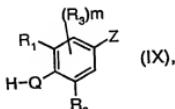
worin Hal ein Halogen, und X Chlor oder Brom ist, in Gegenwart einer Base umsetzt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist

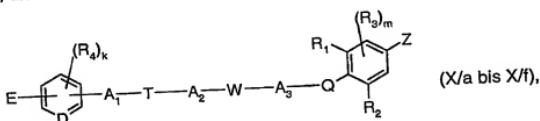
(h) ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I), wie unter (1) definiert, und worin Q O, NR₆ oder S ist, und R₆ die unter (1) für Formel (I) angegebenen Bedeutungen hat, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel



worin A_1 , A_2 , A_3 , D , E , W , T , R_4 , R_5 , R_6 und k die gleichen Bedeutungen haben wie unter (1) für Formel (I) angegeben, und L_1 eine Abgangsgruppe ist, in Gegenwart einer Base mit einer Verbindung der Formel



worin R_1 , R_2 , R_3 und m die gleichen Bedeutungen haben wie unter (1) für Formel (I) angegeben, Q O, NR₆ oder S und Z einen der Reste Z₁ bis Z₆ wie in den vorstehenden Formeln (II) bis (VII) angegeben bedeuten, und R₆ die unter (1) für Formel (I) angegebenen Bedeutungen hat, und die so erhaltene Verbindung der Formel



worin A_1 , A_2 , A_3 , D , E , W , Q , T , R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , m und k die gleichen Bedeutungen haben wie unter (1) für Formel (I) angegeben und Z einen der Reste Z₁ bis Z₆ wie in den vorstehend angegebenen Formeln (II) bis (VII) angegeben bedeuten, je nach Bedarf, das heisst je nach der Bedeutung des Restes Z, in Analogie zu einer oder mehreren der Verfahrensstufen (a) bis (g) weiterumsetzt.

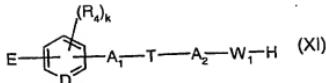
In den Verbindungen der Formeln X/a bis X/f hat in Verbindung X/a Z die gleiche Bedeutung wie Z₁ in der Verbindung der Formel (II), in Verbindung X/b hat Z die Bedeutung Z₂ wie in Formel (III) definiert, und so weiter.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist

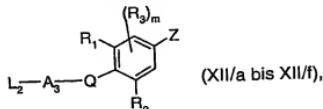
(i) ein Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel (I) wie vorstehend definiert, worin W O, NR₆, S, -O-C(=O)- oder -NR₇-C(=O)- ist, und R₆ und R₇ die unter (1) für Formel (I) angegebenen Bedeutungen hat, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel

14-87/02

- 13 -

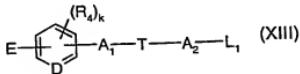


worin A_1 , A_2 , A_3 , D , T , R_4 und k die gleichen Bedeutungen haben wie unter (1) für Formel (I) angegeben, W_1 O, NR_6 , S oder $-\text{NR}_7$ ist, und R_6 die unter (1) für Formel (I) angegebenen Bedeutungen hat, mit einer Verbindung der Formel

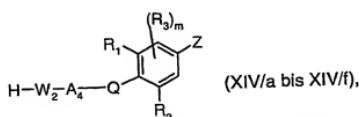


worin A_3 , R_1 , R_2 , R_3 , Q und m die gleichen Bedeutungen haben wie unter (1) für Formel (I) angegeben, L_2 eine Abgangsgruppe oder eine Gruppe $\text{Hal-C}(=\text{O})-$, worin Hal ein Halogenatom, vorzugsweise Chlor oder Brom, bedeutet, ist, und Z einen der Reste Z_1 bis Z_6 wie in den vorstehend angegebenen Formeln (II) bis (VII) angegebenen bedeuten, umsetzt; oder

(ii) zur Herstellung einer Verbindung der Formel (I) wie vorstehend definiert, worin W O, NR_6 , S, $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}$ - oder $-\text{C}(=\text{O})-\text{NR}_7$ bedeutet, und R_6 und R_7 die unter (1) für Formel (I) angegebenen Bedeutungen hat, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel



worin A_1 , A_2 , D , E , T , R_4 und k die gleichen Bedeutungen haben wie unter (1) für Formel (I) angegeben, und L_1 eine Abgangsgruppe oder eine Gruppe $-\text{C}(=\text{O})-\text{Hal}$, worin Hal ein Halogenatom, vorzugsweise Chlor oder Brom, bedeutet, mit einer Verbindung der Formel



worin W_2 O, NR_6 , S oder NR_7 ist, und R_1 , R_2 , R_3 und m die unter (1) für Formel (I) angegebenen Bedeutungen haben, umsetzt,

1987/02

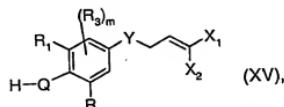
- 14 -

und eine so erhaltene Verbindung der Formel (Xa) bis Xf), wie vorstehend definiert, je nach Bedarf, das heisst je nach der Bedeutung des Restes Z, in Analogie zu einer oder mehreren der Verfahrensstufen (a) bis (g) weiterumgesetzt.

In den Verbindungen der Formeln XII/a bis XII/f beziehungsweise XIV/a bis XIV/f haben die Reste Z die gleiche Bedeutung wie vorstehend für die Verbindungen X/a bis X/f angegeben; also hat etwa in der Verbindung der Formel XII/a Z die gleiche Bedeutung wie Z₁ in der Verbindung der Formel (II), in Verbindung XII/b hat Z die Bedeutung Z₂ wie in Formel (III) definiert, und so weiter.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist

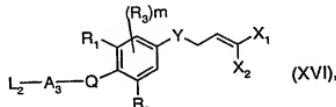
(k) ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) wie vorstehend unter (1) definiert, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel (VIII) wie vorstehend definiert, in Gegenwart einer Base mit einer Verbindung der Formel



worin R₁, R₂, R₃, Q, X₁, X₂, Y und m die gleichen Bedeutungen haben wie unter (1) für Formel (I) angegeben, umgesetzt.

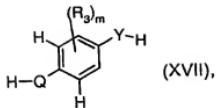
Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist

(l) ein Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel (I) wie vorstehend unter (1) definiert, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel (XI) wie vorstehend definiert, in analoger Weise wie in Verfahrensvariante (i) mit einer Verbindung der Formel

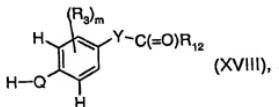


worin A₃, R₁, R₂, R₃, Q, Y, X₁, X₂ und m die gleichen Bedeutungen wie unter (1) für Formel (I), und L₂ die gleichen Bedeutungen wie unter Formel (XII) angegeben, haben, umgesetzt.

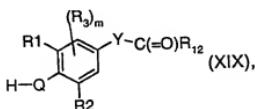
Die Verbindungen der Formeln (IIIa) und (IIIb), worin R₁ und R₂ Halogen sind, können erhalten werden, indem man eine Verbindung der Formel



worin R_3 , Q, Y und m die gleichen Bedeutungen haben wie unter (1) für Formel (I) angegeben, mit einer Verbindung der Formel $\text{Hal}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}_{12}$, worin R_{12} die vorstehend genannten Bedeutungen hat, umsetzt, die so erhaltene Verbindung der Formel



worin R_3 , Q, Y und m die gleichen Bedeutungen haben wie unter (1) für Formel (I) angegeben, halogeniert, und die so erhaltene Verbindung der Formel



worin R_3 , Q, Y und m die gleichen Bedeutungen haben wie unter (1) für Formel (I) angegeben und R_1 und R_2 Halogen sind, in Analogie zu Verfahren (k) weiterumgesetzt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist

(m) ein Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel (II), (III), (IV), (V), (VI), (VII), (VIII), (X), (XI) oder (XIII), worin E ein gegebenenfalls substituiertes 1,2,3,4-Tetrazol-5-yl bedeutet, dadurch gekennzeichnet, dass irgendeine der Verbindungen der Formeln (II), (III), (IV), (V), (VI), (VII), (VIII), (X), (XI) oder (XIII), worin an Stelle des heterozyklischen Restes E CN steht, mit Natriumazid umgesetzt, und anschliessend gegebenenfalls weiter substituiert.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist

(n) ein Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel (II), (III), (IV), (V), (VI), (VII), (VIII), (X), (XI) oder (XIII), worin E ein gegebenenfalls substituiertes 1,2,3,4-Tetrazol-1-yl bedeutet, dadurch gekennzeichnet, dass man irgendeine der Verbindungen der Formeln (II), (III), (IV), (V), (VI), (VII), (VIII), (X), (XI) oder (XIII), worin an Stelle des heterozyklischen

Restes E NCS steht, mit Natriumazid umsetzt, und anschliessend gegebenenfalls weiter substituiert.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist

(o) ein Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel (II), (III), (IV), (V), (VI), (VII), (VIII), (X), (XI) oder (XIII), worin E ein gegebenenfalls substituiertes 1,2,4- Oxadiazol-3-yl bedeutet, dadurch gekennzeichnet, dass man irgendeine der Verbindungen der Formeln (II), (III), (IV), (V), (VI), (VII), (VIII), (X), (XI) oder (XIII), worin an Stelle des heterozyklischen Restes E CN steht, mit Hydroxylamin und anschliessend mit einem Säurechlorid, Säureanhydrid oder Orthoameisensäureester umsetzt, und anschliessend gegebenenfalls weiter substituiert.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist

(p) ein Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel (II), (III), (IV), (V), (VI), (VII), (VIII), (X), (XI) oder (XIII), worin E ein gegebenenfalls substituiertes 1,2,4- Oxadiazol-3-yl bedeutet, dadurch gekennzeichnet, dass man irgendeine der Verbindungen der Formeln (II), (III), (IV), (V), (VI), (VII), (VIII), (X), (XI) oder (XIII), worin an Stelle des heterozyklischen Restes E CN steht, mit Hydroxylamin und anschliessend mit einem Säurechlorid, Säureanhydrid oder Orthoameisensäureester umsetzt, und anschliessend gegebenenfalls weiter substituiert.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist

(q) ein Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel (II), (III), (IV), (V), (VI), (VII), (VIII), (X), (XI) oder (XIII), worin E Isoxazol-3-yl bedeutet, dadurch gekennzeichnet, dass man irgendeine Verbindung der Formel (II), (III), (IV), (V), (VI), (VII), (VIII), (X), (XI) oder (XIII), worin anstelle des heterocyclischen Restes E CHO steht, mit Hydroxylamin, dann mit einem Halogenierungsmittel und anschliessend in Gegenwart einer Base mit einem Alkin umsetzt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist

(r) ein Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel (II), (III), (IV), (V), (VI), (VII), (VIII), (X), (XI) oder (XIII), worin E 5-Chlor-Isoxazol-3-yl bedeutet, dadurch gekennzeichnet, dass man irgendeine Verbindung der Formel (II), (III), (IV), (V), (VI), (VII), (VIII), (X), (XI) oder (XIII), worin anstelle des heterocyclischen Restes E CHO steht, mit Hydroxylamin, dann mit einem Halogenierungsmittel und anschliessend in Gegenwart einer Base mit 1,1-Dichlorethan umsetzt.

1487/02

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist

(s) ein Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel (II), (III), (IV), (V), (VI), (VII), (VIII), (X), (XI) oder (XIII) worin E Thiazol-2-yl bedeutet, dadurch gekennzeichnet, dass man irgendeine Verbindung der Formel (II), (III), (IV), (V), (VI), (VII), (VIII), (X), (XI) oder (XIII), worin anstelle des heterocyclischen Restes E $(C=S)NH_2$ steht, mit einem α -Haloketon oder einem α -Halocarbonsäureester umsetzt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist

(t) ein Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel (II), (III), (IV), (V), (VI), (VII), (VIII), (X), (XI) oder (XIII) worin E 1,3,4-Thiadiazol-2-yl bedeutet, dadurch gekennzeichnet, dass man irgendeine Verbindung der Formel (II), (III), (IV), (V), (VI), (VII), (VIII), (X), (XI) oder (XIII), worin anstelle des heterocyclischen Restes E $B(OH)_2$ steht, mit einem 2-Halo-1,3,4-Thiadiazol in Gegenwart eines Palladiumkatalysators umsetzt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist

(t1) ein Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel (II), (III), (IV), (V), (VI), (VII), (VIII), (X), (XI) oder (XIII) worin E 1,3,4-Thiadiazol-2-yl bedeutet, dadurch gekennzeichnet, dass man irgendeine Verbindung der Formel (II), (III), (IV), (V), (VI), (VII), (VIII), (X), (XI) oder (XIII), worin anstelle des heterocyclischen Restes E Halogen oder $O(SO_2)CF_3$ steht, mit einer 1,3,4-Thiadiazol-2-Boronsäure oder einem 1,3,4-Thiadiazol-2-Boronsäureester in Gegenwart eines Palladiumkatalysators umsetzt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist

(u) ein Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel (II), (III), (IV), (V), (VI), (VII), (VIII), (X), (XI) oder (XIII), worin E 1,2,4-Triazol-3-yl bedeutet, dadurch gekennzeichnet, dass man irgendeine Verbindung der Formel (II), (III), (IV), (V), (VI), (VII), (VIII), (X), (XI) oder (XIII), worin anstelle des heterocyclischen Restes E Amidin bedeutet mit einem Carbonsäurehydrazid in Gegenwart einer Base umsetzt.

Die vor- und nachstehend beschriebenen Umsetzungen werden in an sich bekannter Weise durchgeführt, z.B. in Ab- oder gegebenenfalls in Anwesenheit eines geeigneten Lösungs- oder Verdünnungsmittels oder eines Gemisches derselben, wobei man je nach Bedarf unter Kühlen, bei Raumtemperatur oder unter Erwärmen, z.B. in einem Temperaturbereich von etwa -80°C bis zur Siedetemperatur des Reaktionsgemisches, vorzugsweise von etwa -20°C bis etwa +150°C, und, falls erforderlich, in einem geschlossenen Gefäß,

unter Druck, in einer Inertgasatmosphäre und/oder unter wasserfreien Bedingungen arbeitet. Besonders vorteilhafte Reaktionsbedingungen können den Beispielen entnommen werden.

Unter einer Abgangsgruppe wie etwa die vorstehend definierten Abgangsgruppen L₁ und L₂, beziehungsweise einem Gegenion, versteht man vor und nachstehend alle bei chemischen Reaktionen üblicherweise in Frage kommenden abspaltbaren Gruppen, wie sie dem Fachmann bekannt sind; vor allem OH, Halogene wie Fluor, Chlor, Brom, Iod, -O-Si(C₁-C₈-Alkyl)₃, -O-Aryl, -S-(C₁-C₈-Alkyl), -S-Aryl, -O-S(=O)₂U, -S(=O)U oder -S(=O)₂U, worin U gegebenenfalls substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₂-C₈-Alkenyl, C₂-C₈-Alkinyl, gegebenenfalls substituiertes Aryl oder gegebenenfalls substituiertes Benzyl. Besonders bevorzugt als Abgangsgruppe sind Chlor oder Brom, Mesylat, Triflat, Tosylat, insbesondere Chlor; beziehungsweise Chlorid oder Bromid, besonders Chlorid.

Verfahren (a): Die Umsetzung wird in Essigsäure oder Halogenkohlenwasserstoffen wie Dichlormethan bei Temperaturen zwischen -20°C bis 100°C bevorzugt bei 20°C bis 50°C durchgeführt. Als Oxidationsmittel werden z.B. Wasserstoffperoxid, Persäuren wie Peressigsäure, Trifluorperessigsäure, 3-Chlorperbenzoësäure oder Gemische wie Natriumperborat in Essigsäure verwendet

Verfahren (b): Die Umsetzung erfolgt bevorzugt in Alkoholen wie Methanol, Ethanol oder Alkohol/Wasser-Gemischen, in Gegenwart mit einer anorganischen Base wie NaOH oder KOH und bei Temperaturen zwischen 0°C bis 150°C, bevorzugt bei 20°C bis 80°C. Alternativ kann eine Aminolyse mit einem primären Amin wie n-Butylamin in einem Kohlenwasserstoff wie Toluol oder Benzol bei Temperaturen zwischen 0°C bis 150°C, bevorzugt bei 20°C bis 80°C, durchgeführt werden.

Verfahren (c): Je nach Art des abzuspaltenden Benzylsubstituenten kann etwa unter einer Wasserstoffatmosphäre, bei 1 bis 150 bar Druck, besonders bei 1 bis 20 bar, und unter Zusatz eines Katalyten, wie etwa Palladium/Kohle, in Alkoholen oder Ethern gearbeitet werden. Bevorzugte Reaktionstemperatur ist 0°C bis 120°C, vor allem 20°C bis 80°C.

Verfahren (d) und (g): Es wird vorzugsweise in Gegenwart einer Base wie Kalium- oder Natriumcarbonat, in Aceton oder Dimethylformamid, bei Temperaturen zwischen 0°C bis 150°C, bevorzugt bei 20°C bis 80°C, gearbeitet. Gegebenenfalls werden katalytische Mengen an Kaliumiodid oder Natriumiodid, beziehungsweise Phasentransferkatalyten wie Kronenether oder quaternäre Ammoniumsalze, zugesetzt.

1487/02

Verfahren (e): Es wird vorzugsweise in Aceton, Dichlormethan, Essigsäure, oder vorzugsweise in Wasser, gegebenenfalls unter Zusatz einer Mineralsäure, bei Temperaturen zwischen 0°C bis 120°C bevorzugt bei 20°C bis 50°C, gearbeitet. Zur vollständigen Spaltung des Acetals wird bevorzugt eine starke Mineralsäure wie etwa Salzsäure, Schwefelsäure oder 4-Toluolsulfinsäure zugesetzt.

Verfahren (f): Zur Herstellung der Difluor-, Dichlor-, Dibrom-, Chlorfluor- und Bromfluorvinylverbindungen wird bei Reaktion mit CCl_4 , CBr_4 , CF_2X_2 , CFX_3 , $\text{CF}_2\text{XC}(=\text{O})\text{ONa}$ oder $\text{CFX}_2\text{C}(=\text{O})\text{ONa}$, worin X Brom oder Chlor ist, und in Gegenwart eines Trialkyl- oder Triarylpophospins gegebenenfalls unter Zusatz von Zinkpulver, durchgeführt. Man arbeitet in einem inerten Lösungsmittel wie etwa Benzol oder Toluol, oder einem Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Dioxan oder Tetrahydrofuran bei Temperaturen zwischen 0°C bis 150°C, bevorzugt bei 20°C bis 80°C.

Zur Herstellung der Dichlorvinylverbindungen kann das Verfahren auch in Dimethylformamid, Benzol, Toluol, oder in Ethern, bei Temperaturen zwischen 0°C bis 120°C, bevorzugt bei 20°C bis 80°C, und in Gegenwart von Trichloressigsäure/Natrium-trichloroacetat, dann durch Zusatz von Essigsäureanhydrid, gegebenenfalls unter Zusatz von Base, wie etwa Triethylamin, und schliesslich durch Zusatz von Zink und Essigsäure durchgeführt werden.

Verfahren (h) und (k): Es wird vorzugsweise in Ethern, Dimethylformamid, Dimethylacetamid oder N-Methylpyrrolidon, bei Temperaturen zwischen 0°C bis 150°C, bevorzugt bei 20°C bis 80°C, unter Zusatz einer Base wie Kalium- oder Natriumcarbonat, gearbeitet. Alternativ kann ein Kopplungsreagens wie beispielsweise Azodicarbonsäure-diethyl- oder diisopropylester und Triphenylphosphin verwendet werden.

Verfahren (i) und (l):

Im Falle wo L_2 eine eine Gruppe $\text{Hal}-\text{C}(=\text{O})-$, bedeutet, kann das Verfahren in einem inerten Lösungsmittel wie in einem Ether oder in Toluol, bei 0°C bis 80°C, und in Gegenwart einer geeigneten Base etwa einem Trialkylamin, durchgeführt werden.

In den anderen Fällen wird in Ethern, in einem Amid wie Dimethylformamid oder n-Methylpyrrolidon, und bei 0°C bis 150°C gearbeitet. Als Base kann etwa Natriumhydrid verwendet werden.

Verfahren (m): Als Lösungsmittel eignen sich etwa Toluol, Benzol, Ethanol, Propanol, i-Propanol, Methoxyethanol, Ethoxyethanol oder Dimethylformamid. Es wird bei 20-200°C,

bevorzugt bei 80-150°C, gearbeitet, gegebenenfalls wird unter Zusatz von Lithiumchlorid, Ammoniumchlorid oder Triethylammoniumchlorid.

Die weitere Umsetzung erfolgt beispielsweise in Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Acetonitril oder Toluol, in Gegenwart einer Base wie etwa Kalium- oder Natriumcarbonat.

Verfahren (n): Die Umsetzung erfolgt etwa in Toluol, Benzol, Dioxan, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid oder N-Methylpyrrolidon bei 0-130°C, bevorzugt bei 20-80°C.

Verfahren (o): Die Umsetzung erfolgt mit Hydroxylamin-Hydrochlorid in Gegenwart einer Base wie Triethylamin beispielsweise in Ethanol, i-Propanol, Dimethylformamid oder N-Methylpyrrolidon bei 0-120°C, bevorzugt bei 20-80°C.

Die weitere Umsetzung erfolgt etwa in Toluol, Benzol, THF, Dioxan oder Dichlormethan bei 0-120°C in Gegenwart einer Base wie Triethylamin oder Pyridin.

Verfahren (p): Die Vorgehensweise ist analog der von Verfahren (o). Die Umsetzung des Oxadiazolons erfolgt mit einem Halogenierungsmittel wie Phosphoroxychlorid oder Thionylchlorid, gegebenenfalls in Gegenwart einer organischen Base wie Pyridin

Die Reaktion kann in Abwesenheit eines Lösungsmittels, in chlorierten Lösungsmitteln, oder in Toluol bei 0-150°C, bevorzugt bei 20-120°C, durchgeführt werden.

Verfahren (q): Die Umsetzung mit Hydroxylamin-Hydrochlorid erfolgt in Gegenwart einer Base wie Triethylamin. Die Halogenierung des entstandenen Oxims erfolgt etwa mit Natriumhypochlorit oder tert.-Butylhypochlorit in Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform oder Dichlormethan.

Die weitere Umsetzung mit einem Alkin erfolgt in Gegenwart einer Base wie Triethylamin oder Pyridin bei -20 bis 120°C, bevorzugt bei 0-80°C.

Verfahren (r): Das Verfahren wird analog zu Verfahrensweise (q) durchgeführt. Anstelle eines Alkins wird 1,1-Dichlorethan eingesetzt.

Verfahren (s): Die Umsetzung erfolgt beispielsweise in Ethanol, Propanol oder Dimethylformamid, bei 0-120°C, bevorzugt bei 20-80°C.

Verfahren (t): Umsetzung in beispielsweise Toluol, Benzol, Ethern wie Dimethoxyethan unter Zusatz einer Base wie zum Beispiel wässriger Natriumcarbonat-Lösung und einem Palladiumkatalysator wie Palladium-tetrakis-(triphenylphosphin) bei Temperaturen zwischen 0-150°C, bevorzugt bei 20-100°C.

1987/02

- 21 -

Verfahren (u): Die Umsetzung des Amidins erfolgt beispielsweise in Benzol, Toluol, Diethylether, Diisopropylether, tert.-Butylmethylether, in Gegenwart einer Base wie zum Beispiel Kalium- oder Natriumhydroxid bei 0-150°C, bevorzugt bei 20-100°C.

Es versteht sich bei den oben beschriebenen Verfahren (m) bis (u), worin eine Verbindung der Formel (II), (III), (IV), (V), (VI), (VII), (VIII), (X), (XI) oder (XIII), welche anstelle des heterocyclischen Restes E einen Substituenten wie CN, -NCS, -O(SO₂)CF₃; -C(=O)O-Alkyl, -C(=NH)NH₂, I, Br, oder CHO trägt, weiterverarbeitet wird, dass weitere funktionelle Gruppen, welche diese Zwischenverbindungen ebenfalls tragen, unter Umständen durch Schutzgruppen geschützt werden müssen. Solche Schutzgruppen werden je nach der Art des betreffenden Substituenten eingeführt. Dazu gehören alle bei chemischen Reaktionen üblicherweise in Frage kommenden abspaltbaren Gruppen, wie sie dem Fachmann bekannt sind. Beispielsweise werden Aldehyd- und Ketogruppen als Acetale oder Ketale, Säuren als deren Ester, Hydroxygruppen als Ether oder Ester und phenolische Hydroxygruppe als Benzyl- oder Methylether geschützt.

Verfahrensgemäß oder auf andere Weise erhältliche Verbindungen der Formel (I) können in an sich bekannter Weise in andere Verbindungen der Formel (I) überführt werden, indem man einen oder mehrere Substituenten der Ausgangsverbindung der Formel (I) in üblicher Weise durch (einen) andere(n) erfindungsgemäße(n) Substituenten ersetzt.

Es ist dabei, je nach Wahl der dafür jeweils geeigneten Reaktionsbedingungen und Ausgangsmaterialien, möglich, in einem Reaktionsschritt nur einen Substituenten durch einen anderen erfindungsgemäßen Substituenten zu ersetzen, oder es können in demselben Reaktionsschritt mehrere Substituenten durch andere erfindungsgemäße Substituenten ersetzt werden.

Salze von Verbindung der Formel (I) können in an sich bekannter Weise hergestellt werden. So erhält man beispielsweise Salze von Verbindungen der Formel (I) mit Basen durch Behandeln der freien Verbindungen mit einer geeigneten Base oder einem geeigneten Ionenaustauscherreagens.

Salze von Verbindungen der Formel (I) können in üblicher Weise in die freien Verbindungen der Formel (I) überführt werden, z.B. durch Behandeln mit einer geeigneten Säure oder einem geeigneten Ionenaustauscherreagens.

Salze von Verbindungen der Formel (I) können in an sich bekannter Weise in andere Salze einer Verbindung der Formel (I) umgewandelt werden.

187/02

Die Verbindungen der Formel (I) in freier Form oder in Salzform, können in Form eines der möglichen Isomeren oder als Gemisch derselben, z.B. je nach Anzahl, absoluter und relativer Konfiguration von im Molekül auftretenden asymmetrischen Kohlenstoffatomen und/oder je nach Konfiguration von im Molekül auftretenden nichtaromatischen Doppelbindungen, als reine Isomere, wie Antipoden und/oder Diastereomere, oder als Isomerengemische, wie Enantiomerengemische, z.B. Racemate, Diastereomerengemische oder Racematgemische, vorliegen. Die Erfindung betrifft sowohl die reinen Isomeren als auch alle möglichen Isomerengemische und ist vor- und nachstehend jeweils entsprechend zu verstehen, auch wenn stereochemische Einzelheiten nicht in jedem Fall speziell erwähnt werden.

Verfahrensgemäss - je nach Wahl der Ausgangsstoffe und Arbeitsweisen - oder anderweitig erhältliche Diastereomerengemische, Racematgemische und Gemische von Doppelbindungsisomeren von Verbindungen der Formel (I) in freier Form oder in Salzform, können auf Grund der physikalisch-chemischen Unterschiede der Bestandteile in bekannter Weise in die reinen Diastereomeren oder Racemate aufgetrennt werden, beispielsweise durch fraktionierte Kristallisation, Destillation und/oder Chromatographie.

Entsprechend erhältliche Enantiomerengemische, wie Racemate, lassen sich nach bekannten Methoden in die optischen Antipoden zerlegen, beispielsweise durch Umkristallisation aus einem optisch aktiven Lösungsmittel, durch Chromatographie an chiralen Adsorbentien, z.B. Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC) an Acetylcellulose, mit Hilfe von geeigneten Mikroorganismen, durch Spaltung mit spezifischen, immobilisierten Enzymen, über die Bildung von Einschluss-verbindungen, z.B. unter Verwendung chiraler Kronenether, wobei nur ein Enantiomeres komplexiert wird, oder durch Überführung in diastereomere Salze und Trennung des auf diese Weise erhaltenen Diastereomerengemisches, z.B. auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeiten durch fraktionierte Kristallisation, in die Diastereomeren, aus denen das gewünschte Enantiomere durch Einwirkung geeigneter Mittel freigesetzt werden kann.

Ausser durch Auftrennung entsprechender Isomerengemische können reine Diastereomere bzw. Enantiomere erfindungsgemäss auch durch allgemein bekannte Methoden der dia-stereo-selektiven bzw. enantioselektiven Synthese erhalten werden, z.B. indem man das erfindungsgemäss Verfahren mit Edukten mit entsprechend geeigneter Stereochemie ausführt.

Vorteilhaft isoliert bzw. synthetisiert man jeweils das biologisch wirksamere Isomere, z.B. Enantiomere oder Diastereomere, oder Isomerengemisch, z.B. Enantiomeren-gemisch oder Diastereomerengemisch, sofern die einzelnen Komponenten unterschiedliche biologische Wirksamkeit besitzen.

Die Verbindungen der Formel (I) in freier Form oder in Salzform, können auch in Form ihrer Hydrate erhalten werden und/oder andere, beispielsweise gegebenenfalls zur Kristallisation von in fester Form vorliegenden Verbindungen verwendete, Lösungsmittel einschliessen.

Die Erfindung betrifft alle diejenigen Ausführungsformen des Verfahrens, nach denen man von einer auf irgendeiner Stufe des Verfahrens als Ausgangs- oder Zwischenprodukt erhältlichen Verbindung ausgeht und alle oder einige der fehlenden Schritte durchführt oder einen Ausgangsstoff in Form eines Derivates bzw. Salzes und/oder seiner Racemate bzw. Antipoden verwendet oder insbesondere unter den Reaktionsbedingungen bildet.

Beim Verfahren der vorliegenden Erfindung werden vorzugsweise solche Ausgangsstoffe und Zwischenprodukte, jeweils in freier Form oder in Salzform, verwendet, welche zu den eingangs als besonders wertvoll geschilderten Verbindungen der Formel (I) bzw. deren Salzen führen.

Die Erfindung betrifft insbesondere die in den Beispielen H1 bis H4 beschriebenen Herstellungsverfahren.

Die Erfindung betrifft ebenfalls, soweit sie neu sind, die Zwischenprodukte der Formeln (II) bis (XIX) sowie die entsprechenden Verbindungen, worin an Stelle des heterozyklischen Restes E CN, NCS, CHO, B(OH)₂; -CH=NOH, -(CCl)=NOH, -(C=NH)NH₂ oder -(C=S)NH₂ steht, und gegebenenfalls ihre möglichen E/Z-Isomeren, E/Z-Isomerengemische und/oder Tautomeren, jeweils in freier Form oder in Salzform. Es gelten für diese Verbindungen die gleichen Bevorzugungen wie für die Verbindungen der Formel (I).

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) sind auf dem Gebiet der Schädlingsbekämpfung bei günstiger Warmblüter-, Fisch- und Pflanzenverträglichkeit bereits bei niedrigen Anwendungskonzentrationen präventiv und/oder kurativ wertvolle Wirkstoffe mit einem sehr günstigen bioziden Spektrum. Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe sind gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien von normal sensiblen, aber auch von resistenten, tierischen Schädlingen, wie Insekten oder Vertretern der Ordnung Acarina, wirksam. Die insektizide oder akarizide Wirkung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe kann

sich dabei direkt, d.h. in einer Abtötung der Schädlinge, welche unmittelbar oder erst nach einiger Zeit, beispielsweise bei einer Häutung, eintritt, oder indirekt, z.B. in einer verminderten Eiablage und/oder Schlupfrate, zeigen, wobei die gute Wirkung einer Abtötungsrate (Mortalität) von mindestens 50 bis 60% entspricht.

Zu den erwähnten tierischen Schädlingen gehören beispielsweise jene, welche in der Europäischen Patentanmeldung EP-A-736'252 Seite 5, Zeile 55, bis Seite 6, Zeile 55, erwähnt sind. Die dort erwähnten Schädlinge sind daher per Referenz im vorliegenden Erfindungsgegenstand miteingeschlossen. Besonders eignen sich die erfindungsgemässen Wirkstoffe zur Bekämpfung von Boophilus microplus, Nilaparvata lugens und Tetranychus urticae, vorzugsweise zur Bekämpfung dieser Schädlinge in Gemüse-, Obst- und Reis-Kulturen.

Mit den erfindungsgemässen Wirkstoffen kann man insbesondere an Pflanzen, vor allem an Nutz- und Zierpflanzen in der Landwirtschaft, im Gartenbau und im Forst, oder an Teilen, wie Früchten, Blüten, Laubwerk, Stengeln, Knollen oder Wurzeln, solcher Pflanzen auftretende Schädlinge des erwähnten Typus bekämpfen, d.h. eindämmen oder vernichten, wobei zum Teil auch später zuwachsende Pflanzenteile noch gegen diese Schädlinge geschützt werden.

Als Zielkulturen kommen insbesondere Getreide, wie Weizen, Gerste, Roggen, Hafer, Reis, Mais oder Sorghum; Rüben, wie Zucker- oder Futterrüben; Obst, z.B. Kern-, Stein- und Beerenobst, wie Äpfel, Birnen, Pflaumen, Pfirsiche, Mandeln, Kirschen oder Beeren, z.B. Erdbeeren, Himbeeren oder Brombeeren; Hülsenfrüchte, wie Bohnen, Linsen, Erbsen oder Soja; Oelfrüchte, wie Raps, Senf, Mohn, Oliven, Sonnenblumen, Kokos, Rizinus, Kakao oder Soja; Fasergewächse, wie Kürbisse, Gurken oder Melonen; Fasergewächse, wie Erdnüsse; Gurkengewächse, wie Baumwolle, Flachs, Hanf oder Jute; Citrusfrüchte, wie Orangen, Zitronen, Pampelmusen oder Mandarinen; Gemüse, wie Spinat, Kopfsalat, Spargel, Kohlarten, Möhren, Zwiebeln, Tomaten, Kartoffeln oder Paprika; Lorbeer-Gewächse, wie Avocado, Cinnamomum oder Kampfer; sowie Tabak, Nüsse, Kaffee, Eierfrüchte, Zuckerrohr, Tee, Pfeffer, Weinreben, Hopfen, Bananengewächse, Naturkautschukgewächse und Zierpflanzen in Betracht.

Weitere Anwendungsgebiete der erfindungsgemässen Wirkstoffe sind der Schutz von Vorräten und Lagern und von Material sowie im Hygiene sektor insbesondere der Schutz von Haus- und Nutztieren vor Schädlingen des erwähnten Typus.

Die Erfindung betrifft daher auch Schädlingsbekämpfungsmittel, wie, je nach angestrebten Zielen und gegebenen Verhältnissen zu wählende, emulgierbare Konzentrate,

487/02

- 25 -

Suspensionskonzentrate, direkt versprüh- oder verdünnbare Lösungen, streichfähige Pasten, verdünnte Emulsionen, Spritzpulver, lösliche Pulver, dispergierbare Pulver, benetzbare Pulver, Stäubemittel, Granulate oder Verkapselungen in polymeren Stoffen, welche mindestens einen der erfindungsgemäßen Wirkstoffe enthalten.

Der Wirkstoff wird in diesen Mitteln in reiner Form, ein fester Wirkstoff z.B. in einer speziellen Korngrösse, oder vorzugsweise zusammen mit mindestens einem der in der Formulierungstechnik üblichen Hilfsstoffe, wie Streckmitteln, z.B. Lösungsmittel oder festen Trägerstoffen, oder wie oberflächenaktiven Verbindungen (Tensiden), eingesetzt.

Als Formulierungshilfsstoffe dienen beispielsweise feste Trägerstoffe, Lösungsmittel, Stabilisatoren, "slow release"-Hilfsstoffe, Farbstoffe und gegebenenfalls oberflächenaktive Stoffe (Tenside). Als Träger- und Hilfsstoffe kommen hierbei alle bei Pflanzenschutzmitteln, insbesondere bei Schneckenbekämpfungsmitteln, üblicherweise verwendeten Stoffe in Frage. Als Hilfsstoffe, wie Lösungsmittel, feste Trägerstoffe, oberflächenaktive Verbindungen, nichtionische Tenside, kationische Tenside, anionische Tenside und weitere Hilfsstoffe in den erfindungsgemäss eingesetzten Mitteln, kommen beispielweise die gleichen in Frage, wie sie in EP-A-736'252 beschrieben sind; sie sind per Referenz im vorliegenden Erfindungsgegenstand eingeschlossen.

Die Mittel enthalten in der Regel 0,1 bis 99%, insbesondere 0,1 bis 95%, Wirkstoff und 1 bis 99,9%, insbesondere 5 bis 99,9%, mindestens eines festen oder flüssigen Hilfsstoffes, wobei in der Regel 0 bis 25%, insbesondere 0,1 bis 20%, der Mittel Tenside sein können (% bedeutet jeweils Gewichtsprozent). Während als Handelsware eher konzentrierte Mittel bevorzugt werden, verwendet der Endverbraucher in der Regel verdünnte Mittel, die wesentlich geringere Wirkstoffkonzentrationen aufweisen. Bevorzugte Mittel setzen sich insbesondere folgendermassen zusammen (% = Gewichtsprozent):

Emulgierbare Konzentrate:

Wirkstoff: 1 bis 95%, vorzugsweise 5 bis 20%

Tensid: 1 bis 30%, vorzugsweise 10 bis 20 %

Lösungsmittel: 5 bis 98%, vorzugsweise 70 bis 85%

Stäubemittel:

Wirkstoff: 0,1 bis 10%, vorzugsweise 0,1 bis 1%

fester Trägerstoff: 99,9 bis 90%, vorzugsweise 99,9 bis 99%

1467/02

Suspensionskonzentrate:

Wirkstoff:	5 bis 75%, vorzugsweise 10 bis 50%
Wasser:	94 bis 24%, vorzugsweise 88 bis 30%
Tensid:	1 bis 40%, vorzugsweise 2 bis 30%

Benetzbare Pulver:

Wirkstoff:	0,5 bis 90%, vorzugsweise 1 bis 80%
Tensid:	0,5 bis 20%, vorzugsweise 1 bis 15%
fester Trägerstoff:	5 bis 99%, vorzugsweise 15 bis 98%

Granulate:

Wirkstoff:	0,5 bis 30%, vorzugsweise 3 bis 15%
fester Trägerstoff:	99,5 bis 70%, vorzugsweise 97 bis 85%

Die Wirkung der erfindungsgemässen Verbindungen und der sie enthaltenden Mittel gegen tierische Schädlinge lässt sich durch Zusatz von anderen Insektiziden, Akariziden oder Nematiziden wesentlich verbreitern und an gegebene Umstände anpassen. Als Zusätze kommen zum Beispiel Vertreter der folgenden Wirkstoffklassen in Betracht: Organische Phosphorverbindungen, Nitrophenole und Derivate, Formamidine, Harnstoffe, Carbamate, Pyrethroide, chlorierte Kohlenwasserstoffe, Neonicotinoide und Bacillus thuringiensis-Präparate.

Besonders geeignete Mischungspartner sind etwa: Azamethiphos; Chlorgenvinphos; Cypermethrin, Cypermethrin high-cis; Cyromazine; Diafenthuron; Diazinon; Dichlorvos; Dicrotophos; Dicyclanil; Fenoxy carb; Fluazuron; Furathiocarb; Isazofos; Jodfenphos; Kinoprene; Lufenuron; Methacryphos; Methidathion; Monocrotophos; Phosphamidon; Profenofos; Diofenolan; eine Verbindung erhältlich aus dem Bacillus thuringiensis Stamm GC91 oder aus dem Stamm NCTC11821; Pymetrozine; Bromopropylate; Methoprene; Disulfoton; Quinalphos; Tau-Fluvalinate; Thiocyclam; Thiometon; Aldicarb; Azinphos-Methyl; Benfuracarb; Bifenthrin; Buprofezin; Carbofuran; Dibutylaminothio; Cartap; Chlorfluazuron; Chlorpyrifos; Cyfluthrin; Lambda-Cyhalothrin; Alpha-Cypermethrin; Zeta-Cypermethrin; Delta-methrin; Diflubenzuron; Endosulfan; Ethofencarb; Fenitrothion; Fenobucarb; Fenvalerate; Formothion; Methiocarb; Heptenophos; Imidacloprid; Isoprocarb; Methamidophos; Methomyl; Mevinphos; Parathion; Parathion-Methyl; Phosalone; Pirimicarb; Propoxur; Teflubenzuron; Terbufos; Triazamate; Fenobucarb; Tebufenozone; Fipronil; Beta-Cyfluthrin; Silafluofen; Fenazaquin; Pyriproxyfen; Pyrimidifen; Nitenpyram; Acetamiprid; Fenpyroximate; Pyridaben; Fenazaquin; Pyriproxyfen; Pyrimidifen; Nitenpyram; Acetamiprid;

467/02

Avermectin B1 (Abamectin); Emamectin; Emamectin-Benzoat; Spinosad; ein Pflanzenextrakt welches gegen Insekten aktiv ist; ein Präparat welches Nematoden enthält und welches gegen Insekten aktiv ist; ein Präparat erhältlich aus *Bacillus subtilis*; ein Präparat welches gegen Insekten aktiv ist; ein Präparat welches Viren enthält und Pilze enthält und welches gegen Insekten aktiv ist; Chlorfenapyr; Acephate; Acrinathrin; Alanycarb; welches gegen Insekten aktiv ist; Alphamethrin; Amitraz; Az 60541; Azinphos A; Azinphos M; Azocyclotin; Bendiocarb; Bensultap; Beta-Cyfluthrin; Bpmc; Brofenprox; Bromophos A; Bufencarb; Butocarboxim; Butylpyridaben; Cadusafos; Carbaryl; Carbophenothion; Chloethocarb; Chlorethoxyfos; Chlormephos; Cis-Resmethrin; Clopythrin; Clofentezine; Cyanophos; Cycloprothrin; Cyhexatin; Demeton M; Demeton S; Demeton-S-Methyl; Dichlofenthion; Dicliphos; Diethion; Dimethoate; Dimethylvinphos; Dioxathion; Edifenphos; Esfenvalerate; Ethion; Ethofenprox; Ethoprophos; Etrimpbos; Fenamiphos; Fenbutatin Oxide; Fenothiocarb; Fenpropothrin; Fenpyrad; Fenthion; Fluzinam; Flucycloxuron; Flucythrinate; Flufenoxuron; Flufenprox; Fonophos; Fosthiazate; Fubfenprox; HCH; Hexaflumuron; Hexythiazox; IKI-220; Iprobenfos; Isofenphos; Isoxathion; Ivermectin; Malathion; Mecarbam; Mesulfenphos; Metaldehyde; Metolcarb; Milbemectin; Moxidectin; Naled; Nc 184; Omethoate; Oxamyl; Oxydemeton M; Oxydeprofos; Permethrin; Phenthroate; Phorate; Phosmet; Phoxim; Pirimiphos M; Pirimiphos E; Promecarb; Propaphos; Prothiofos; Prothoate; Pyrachlophos; Pyridaphenthion; Pyresmethrin; Pyrethrum; Tebufenozide; Salithion; Sebufos; Sulfotep; Sulprofos; Tebufenpyrad; Tebupirimphos; Tefluthrin; Temephos; Terbam; Tetrachlorvinphos; Thiacloprid; Thiafenox; Thiamethoxam; Thiodicarb; Thiofanox; Thionazin; Thuringiensin; Tralomethrin; Triarthrene; Triazophos; Triazuron; Trichlorfon; Triflumuron; Trimethacarb; Vamidothion; Xylcarb; YI 5301/5302; Zetamethrin; DPX-MP062 – Indoxacarb; Methoxyfenozide; Bifenazate; XMC (3,5-Xylyl Methylcarbamate); oder das Pilz Pathogen *Metarhizium Anisopliae*; ganz besonders Fipronil, Thiamethoxam oder Lambda-cyhalothrin.

Die erfindungs-gemässen Mittel können auch weitere feste oder flüssige Hilfsstoffe, wie Stabilisatoren, z.B. gegebenenfalls epoxidierte Pflanzenöle (z.B. epoxidiertes Kokosnussöl, Rapsöl oder Sojaöl), Entschäumer, z.B. Silikonöl, Konservierungsmittel, Viskositätsregulatoren, Bindemittel und/oder Haftmittel, sowie Düngemittel oder andere Wirkstoffe zur Erzielung spezieller Effekte, z.B. Akarizide, Bakterizide, Fungizide, Nematozide, Molluskizide oder selektive Herbizide, enthalten.

Die erfindungs-gemässen Mittel werden in bekannter Weise hergestellt, bei Abwesenheit von Hilfsstoffen z.B. durch Mahlen, Sieben und/oder Pressen eines festen Wirkstoffs oder Wirkstoffgemisches, z.B. auf eine bestimmte Korngrösse, und bei

187/02

Anwesenheit von mindestens einem Hilfsstoff z.B. durch inniges Vermischen und/oder Vermahlen des Wirkstoffs oder Wirkstoffgemisches mit dem (den) Hilfsstoff(en). Diese Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemässen Mittel und die Verwendung der Verbindungen der Formel (I) zur Herstellung dieser Mittel bilden ebenfalls einen Gegenstand der Erfindung.

Die Anwendungsverfahren für die Mittel, also die Verfahren zur Bekämpfung von Schädlingen des erwähnten Typus, wie, je nach angestrebten Zielen und gegebenen Verhältnissen zu wählendes, Versprühen, Vernebeln, Bestäuben, Bestreichen, Beizen, Streuen oder Giessen, und die Verwendung der Mittel zur Bekämpfung von Schädlingen des erwähnten Typus sind weitere Gegenstände der Erfindung. Typische Anwendungskonzentrationen liegen dabei zwischen 0,1 und 1000 ppm, bevorzugt zwischen 0,1 und 500 ppm, Wirkstoff. Die Aufwandmengen pro Hektar betragen im allgemeinen 1 bis 2000 g Wirkstoff pro Hektar, insbesondere 10 bis 1000 g/ha, vorzugsweise 20 bis 600 g/ha.

Ein bevorzugtes Anwendungsverfahren auf dem Gebiet des Pflanzenschutzes ist das Aufbringen auf das Blattwerk der Pflanzen (Blattapplikation), wobei sich Applikationsfrequenz und Aufwandmenge auf den Befallsdruck des jeweiligen Schädlings ausrichten lassen. Der Wirkstoff kann aber auch durch das Wurzelwerk in die Pflanzen gelangen (systemische Wirkung), indem man den Standort der Pflanzen mit einem flüssigen Mittel tränkt oder den Wirkstoff in fester Form in den Standort der Pflanzen, z.B. in den Boden, einbringt, z.B. in Form von Granulat (Bodenapplikation). Bei Wasserreiskulturen kann man solche Granulate dem überfluteten Reisfeld zudosieren.

Die erfindungsgemässen Mittel eignen sich auch für den Schutz von pflanzlichem Vermehrungsgut, einschliesslich genetisch modifiziertem Vermehrungsgut, z.B. Saatgut, wie mehrjährigem, Knollen oder Körnern, oder Pflanzenstecklingen, vor tierischen Schädlingen. Das Früchten, Knollen oder Körnern, oder Pflanzenstecklingen, vor tierischen Schädlingen. Das Vermehrungsgut kann dabei vor dem Ausbringen mit dem Mittel behandelt, Saatgut z.B. vor der Aussaat gebeizt, werden. Die erfindungsgemässen Wirkstoffe können auch auf Samenkörpern aufgebracht werden (Coating), indem man die Körner entweder in einem flüssigen Mittel tränkt oder sie mit einem festen Mittel beschichtet. Das Mittel kann auch beim Ausbringen des Vermehrungsguts auf den Ort der Ausbringung, z.B. bei der Aussaat in die Saatfurche, appliziert werden. Diese Behandlungsverfahren für pflanzliches Vermehrungsgut und das so behandelte pflanzliche Vermehrungsgut sind weitere Gegenstände der Erfindung.

Die folgenden Beispiele dienen der Erläuterung der Erfindung. Sie schränken die Erfin-
dung nicht ein. Temperaturen sind in Grad Celsius, Mischungsverhältnisse von
Lösungsmitteln in Volumenanteilen angegeben.

Herstellungsbeispiele

Beispiel H1): Herstellung von 1-[4-(3-[2,6-Dichlor-4-(3,3-dichlor-allyloxy)-phenoxy]-
propoxy)-phenyl]-1H-pyrrol

H1.1: 2 g Methansulfonsäure-3-[2,6-dichlor-4-(3,3-dichlor-allyloxy)-phenoxy]-propyl
ester, 1,14 g 4-Iodphenol und 1,96 g Kaliumcarbonat werden in 20 ml Dimethylformamid
während 24 Stunden bei 50°C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird auf Wasser gegossen
und mit Ethylacetat extrahiert. Die organische Phase wird mit Wasser und Kaliumcarbonat-
lösung gewaschen und eingeengt. Nach Reinigung über Kieselgel erhält man 1,3-Dichlor-5-
(3,3-dichlor-allyloxy)-2-[3-(4-iod-phenoxy)-propoxy]-benzol. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) 300MHz: 2.28
(m,2H), 4.13 (t,2H), 4.22 (t,2H), 4.58 (d,2H), 6.10 (t,1H), 6.71 (d,2H), 6.81 (s,2H), 7.55
(d,2H)

H1.2: 200 mg 1,3-Dichlor-5-(3,3-dichlor-allyloxy)-2-[3-(4-iod-phenoxy)-propoxy]-benzol,
29 mg Pyrrol, 6.9 mg Kupfer(I)-jodid, 2,2 mg Ethylen diamin und 155 mg Kaliumtriporphosphat in
4 ml Dioxan während 24 Stunden bei 110°C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird mit
Ethylacetat verdünnt und filtriert. Nach Einengen und Reinigung über Kieselgel erhält man
die Titelverbindung (Verbindung 1.1)

Beispiel H2): Herstellung von 5-(4-(3-[2,6-Dichlor-4-(3,3-dichlor-allyloxy)-phenoxy]-
propoxy)-phenyl)-2H-tetrazol und 5-(4-(3-[2,6-Dichlor-4-(3,3-dichlor-allyloxy)-phenoxy]-
propoxy)-phenyl)-2-ethyl-2H-tetrazol

H2.1: 3 g Methansulfonsäure-3-[2,6-dichlor-4-(3,3-dichlor-allyloxy)-phenoxy]-propyl
ester, 0,93g 4-Hydroxybenzonitril und 2,9 g Kaliumcarbonat werden in 30 ml
Dimethylformamid während 17 Stunden bei 40°C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird auf
Wasser gegossen und mit Ethylacetat extrahiert. Nach Einengen der organischen Phase
erhält man 4-(3-[2,6-Dichlor-4-(3,3-dichlor-allyloxy)-phenoxy]-propoxy)-benzonitril. $^1\text{H-NMR}$
(CDCl_3) 300MHz: 2.30 (m,2H), 4.14 (t,2H), 4.32 (t,2H), 4.58 (d,2H), 6.10 (t,1H), 6.83 (s,2H),
7.00 (d,2H), 7.60 (d,2H)

H2.2: 2 g 4-(3-[2,6-Dichlor-4-(3,3-dichlor-allyloxy)-phenoxy]-propoxy)-benzonitril, 1,2 g
Ammoniumchlorid und 1,5 g Natriumazid werden in 50 ml Dimethylformamid bei 100°C
während 48 Stunden gerührt. Das Reaktionsgemisch wird auf kalte verdünnte Salzsäure

gegossen und mit Ethylacetat extrahiert. Nach Einengen der organischen Phase und Kristallisation aus Diethylether/Hexan erhält man 5-(4-{3-[2,6-Dichlor-4-(3,3-dichlor-allyloxy)-phenoxy]-prooxy}-phenyl)-2H-tetrazol vom Schmelzpunkt 159-161°C.

H2.3: 100 mg 5-(4-{3-[2,6-Dichlor-4-(3,3-dichlor-allyloxy)-phenoxy]-prooxy}-phenyl)-2H-tetrazol, 48 mg Ethyljodid und 141 mg Kaliumcarbonat werden in 3 ml Dimethylformamid während 4 Stunden bei 50°C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird auf Wasser gegossen und mit Ethylacetat extrahiert. Nach Einengen der organischen Phase und Reinigung über Kieselgel erhält man 5-(4-{3-[2,6-Dichlor-4-(3,3-dichlor-allyloxy)-phenoxy]-prooxy}-phenyl)-2-ethyl-2H-tetrazol (Verbindung 1.4).

Beispiel H3: Herstellung von 3-(4-{3-[2,6-Dichlor-4-(3,3-dichlor-allyloxy)-phenoxy]-prooxy}-phenyl)-5-methyl-[1,2,4]oxadiazol

H3.1: 1,1 g 4-(3-[2,6-Dichlor-4-(3,3-dichlor-allyloxy)-phenoxy]-prooxy)-benzonitril, 247 mg Hydroxylamin Hydrochlorid, 430 mg Triethylamin werden in 25 ml Ethanol während 48 Stunden bei 80°C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird auf Wasser gegossen und mit Ethylacetat extrahiert. Nach Einengen der organischen Phase und Kristallisation aus Diethylether erhält man 4-(3-[2,6-Dichlor-4-(3,3-dichlor-allyloxy)-phenoxy]-prooxy)-N-hydroxy-benzamidin vom Schmelzpunkt 144-146°C.

H3.2: 100 mg 4-(3-[2,6-Dichlor-4-(3,3-dichlor-allyloxy)-phenoxy]-prooxy)-N-hydroxy-benzamidin werden in 2 ml Toluol vorgelegt. Es werden 20 mg Acetylchlorid und 2 ml Pyridin zugegeben und während 4 Stunden auf 120°C erwärmt. Das Reaktionsgemisch wird eingeengt, der Rückstand in Ethylacetat aufgenommen und mit verdünnter Salzsäure und Wasser gewaschen. Nach Einengen der organischen Phase und Reinigung über Kieselgel erhält man die Titelverbindung (Verbindung 1.10).

Beispiel H4: Herstellung von 5-Chlor-3-(4-(3-[2,6-dichlor-4-(3,3-dichlor-allyloxy)-phenoxy]-prooxy)-phenyl)-isoxazol

H4.1: Zu 1,3 g 4-(3-[2,6-Dichlor-4-(3,3-dichlor-allyloxy)-phenoxy]-prooxy)-N-hydroxy-benzimid in 15 ml Tetrachlorkohlenstoff werden bei 20-30°C in 10min 307 mg tert.-Butylhypochlorid in 5 ml Tetrachlorkohlenstoff getropft. Nach 3 Stunden bei Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch mit Wasser gewaschen und eingeengt. Nach Kristallisation aus Hexan erhält man 4-(3-[2,6-Dichlor-4-(3,3-dichlor-allyloxy)-phenoxy]-prooxy)-N-hydroxy-benzimidoyl chlorid.

1487/02

H4.2: 150 mg 4-[3-[2,6-Dichlor-4-(3,3-dichlor-allyloxy)-phenoxy]-propoxy]-N-hydroxybenzimidoyl chlorid in 1 ml 1,1-Dichlorethan bei 0°C vorlegen und in einer Stunde eine Lösung von 76 mg Triethylamin in 1 ml 1,1-Dichlorethan zutropfen. Nach einer Stunde bei 0°C und 18 Stunden bei 25°C wird das Reaktionsgemisch auf Wasser gegossen und mit Ethylacetat extrahiert. Nach Einengen und Reinigung über Kieselgel erhält man die Titelverbindung (Verbindung 1.17).

Beispiel H5): Herstellung von 1-(4-[3-[2,6-Dichlor-4-(3,3-dichlor-allyloxy)-phenoxy]-propoxy]-phenyl)-5-isopropylsulfanyl-1H-tetrazol

H5.1: 388 mg 4-(5-Mercapto-tetrazol-1-yl)-phenol, 430 mg Isopropyliodid und 168 mg Natriumbicarbonat werden in 4 ml Acetonitril während 5 Stunden bei 80°C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird mit Ethylacetat verdünnt, mit Natriumbicarbonatlösung und Wasser gewaschen und eingengt. Man erhält so 4-(5-Isopropylsulfanyl-tetrazol-1-yl)-phenol. ¹H-NMR (DMSO) 300MHz 1.38 (d,6H), 3.78 (m,1H), 6.80 (d,2H), 7.25 (d,2H), 10.08 (s,1H).

H5.2: 400 mg 4-(5-Isopropylsulfanyl-tetrazol-1-yl)-phenol, 471 mg Brompropanol, 473 mg Kaliumcarbonat und 10 mg Kaliumjodid werden in 10 ml Aceton während 15 Stunden am Rückfluss gerührt. Das Reaktionsgemisch wird filtriert und eingeengt. Der Rückstand wird in Ethylacetat aufgenommen, mit Wasser gewaschen und eingeengt. Nach Reinigung über Kieselgel erhält 3-[4-(5-Isopropylsulfanyl-tetrazol-1-yl)-phenoxy]-propan-1-ol. ¹H-NMR (CDCl₃) 300MHz 1.50 (d,6H), 2.09 (m,2H), 3.90 (t,2H), 4.12 (m,1H), 4.19 (t,2H), 7.03 (d,2H), 7.43 (d,2H)

H5.3: Bei 0°C werden 1.41 g Azodicarbonsäure-disopropylester zu 1.83 g Triphenylphosphin in 30 ml THF gegeben. Nach 30min. wird eine Lösung von 1.96 g 3-[4-(5-Isopropylsulfanyl-tetrazol-1-yl)-phenoxy]-propan-1-ol und 1.88 g Benzoesäure-3,5-dichlor-4-hydroxy-phenyl ester in 30 ml THF zugetropft. Nach einer Stunde bei 0°C und 24 Stunden bei Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch eingeengt. Nach Reinigung über Kieselgel erhält man Benzoesäure 3,5-dichlor-4-(3-[4-(5-isopropylsulfanyl-tetrazol-1-yl)-phenoxy]-propoxy)-phenyl ester. ¹H-NMR (CDCl₃) 300MHz: 1.50 (d,2H), 2.33 (m,2H), 4.26 (t,2H), 4.38 (t,2H), 4.99 (m,1H), 7.09 (d,2H), 7.23 (s,2H), 7.42-7.70 (m,5H), 8.15 (d,2H)

H5.4: Bei 0-5°C werden 3.5 ml n-Butylamin zu einer Lösung von 2 g Benzoesäure 3,5-dichlor-4-[3-[4-(5-isopropylsulfanyl-tetrazol-1-yl)-phenoxy]-propoxy]-phenyl ester getropft. Nach 30min bei 0-5° und eine Stunde bei Raumtemperatur wird das Reaktions-gemisch eingeengt. Nach Reinigung über Kieselgel erhält man 3,5-Dichlor-4-(3-[4-(5-isopropylsulfanyl-tetrazol-1-yl)-phenoxy]-propoxy)-phenol. ¹H-NMR (CDCl₃) 300MHz: 1.50

1467/02

(d,2H), 2.32 (m,2H), 4.08-4.20 (m,3H), 4.35 (t,2H), 5.62 (s,1H), 6.82 (s,2H), 7.09 (d,2H),
7.45 (d,2H)

H5.5: 900 mg 3,5-Dichlor-4-(3-[4-(5-isopropylsulfanyl-tetrazol-1-yl)-phenoxy]-propoxy)-phenol, 720 mg 1,1,1,3-Tetrachlorpropan, 691 mg Kaliumcarbonat und 10 mg Kaliumjodid werden in 30 ml Aceton während 48 Stunden bei 60°C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird filtriert und das Filtrat eingeeengt. Nach Reinigung über Kieselgel erhält man die Titelverbindung (Verbindung 1.20).

Beispiel H6: Herstellung von 3-(4-[3-[2,6-Dichlor-4-(3,3-dichlor-allyloxy)-phenoxy]-propoxy]-phenyl)-4H-[1,2,4]oxadiazol-5-on

Zu 400 mg 4-(3-[2,6-Dichlor-4-(3,3-dichlor-allyloxy)-phenoxy]-propoxy)-N-hydroxybenzamidin und 127 mg Kaliumcarbonat in 3 ml Aceton werden bei 5°C 90 mg Chlorameisensäureethylester in 1 ml Aceton zugetropft. Nach 3 Stunden bei 0-5°C wird das Reaktionsgemisch auf Wasser gegossen und mit Dichlormethan extrahiert. Nach Einengen der organischen Phase und Reinigung über Kieselgel erhält man die Titelverbindung. (Verbindung 1.15)

Beispiel H7: Herstellung von 5-Chlor-3-(4-[3-[2,6-dichlor-4-(3,3-dichlor-allyloxy)-phenoxy]-propoxy]-phenyl)-[1,2,4]oxadiazol

90 mg 3-(4-[3-[2,6-Dichlor-4-(3,3-dichlor-allyloxy)-phenoxy]-propoxy]-phenyl)-4H-[1,2,4]oxadiazol-5-on, 14 mg Pyridin und 0.2 ml Phosphoroxychlorid während 14 Stunden bei 130°C gerührt. Das reaktionsgemisch wird auf Eiswasser gegossen und mit Etylacetat extrahiert. Nach Einengen der organischen Phase und Reinigung über Kieselgel erhält man die Titelverbindung (Verbindung 1.16).

Beispiel H8: Herstellung von 3-(4-[3-[2,6-Dichlor-4-(3,3-dichlor-allyloxy)-phenoxy]-propoxy]-phenyl)-[1,2,4]oxadiazol

150 mg 4-(3-[2,6-Dichlor-4-(3,3-dichlor-allyloxy)-phenoxy]-propoxy)-N-hydroxybenzamidin und 15 mg Bor trifluorid-ethyletherat werden in 2 ml Triethylorthoformiat während 2 Stunden bei 140°C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird eingeeengt, der Rückstand in Etylacetat aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Nach Einengen der organischen Phase und Reinigung über Kieselgel erhält man die Titelverbindung (Verbindung 1.14).

Beispiel H9: Herstellung von 2-(4-[3-[2,6-Dichlor-4-(3,3-dichlor-allyloxy)-phenoxy]-propoxy]-phenyl)-4-methyl-thiazol

H9.1: Herstellung von 4-(4-Methyl-thiazol-2-yl)-phenol. 200 mg 4-Hydroxy-thiobenzamid und 144 mg Chloraceton werden in 2ml Ethanol während 17 bei Raumtemperatur und 24 Stunden bei 80°C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird vollständig eingeengt. Die so erhaltene Titelverbindung wird als Rohprodukt weiter umgesetzt.

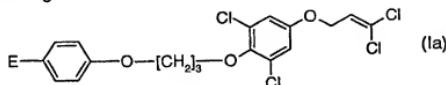
H9.2: 96 mg 4-(4-Methyl-thiazol-2-yl)-phenol, 212 mg Methansulfonsäure-3-[2,6-dichlor-4-(3,3-dichlor-allyloxy)-phenoxy]-propyl ester und 207 mg Kaliumcarbonat werden in 3ml Dimethylformamid während 24 Stunden bei 50°C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird auf Wasser gegossen und mit Ethylacetat extrahiert. Nach Einengen der organischen Phase und Reinigung über Kieselgel erhält man die Titelverbindung. (Verbindung 1.23)

Beispiel H10: Herstellung von 1-(4-[3-[2,6-Dichlor-4-(3,3-dichlor-allyloxy)-phenoxy]-propoxy]-phenyl)-1H-[1,2,4]triazol

125 mg 4-[1,2,4]Triazol-1-yl-phenol, 212 mg Methansulfonsäure-3-[2,6-dichlor-4-(3,3-dichlor-allyloxy)-phenoxy]-propyl ester und 207 mg Kaliumcarbonat werden in 4ml Dimethylformamid während 24 Stunden bei 50°C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird auf Wasser gegossen und mit Ethylacetat extrahiert. Nach Einengen der organischen Phase und Reinigung über Kieselgel erhält man die Titelverbindung. (Verbindung 1.9)

Beispiel H11: In analoger Weise wie vorstehend beschrieben können auch die weiteren Verbindungen der folgenden Tabellen hergestellt werden.

Tabelle 1: Verbindungen der Formel

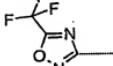
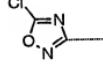
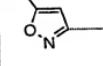
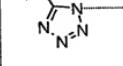
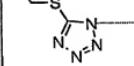
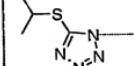
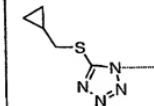


Nr.	E	¹ H-NMR (CDCl ₃) 300MHz
1.1		2.30 (m,2H), 4.16 (t,2H), 4.28 (t,2H), 4.59 (d, 2H) 6.10 (t, 1H), 6.31 (s,2H), 6.82 (s, 2H), 6.93-7.01 (d+s, 4H), 7.30 (d, 2H)
1.2		(DMSO) 2.24 (m,2H), 4.12 (t,2H), 4.31 (t,2H), 4.70 (d,2H), 6.50 (t,1H), 7.17 (s,2H), 7.20 (d,2H), 7.98 (d,2H)

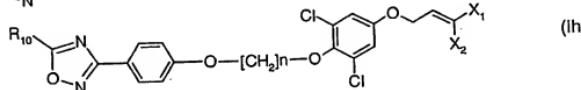
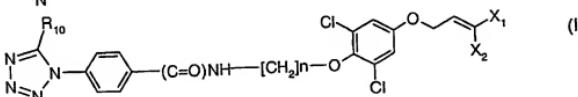
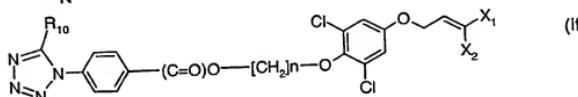
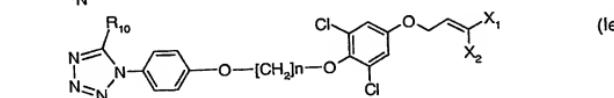
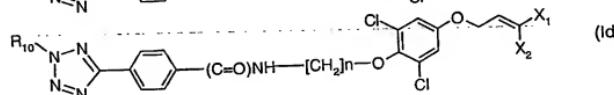
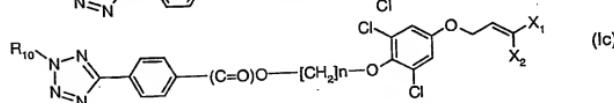
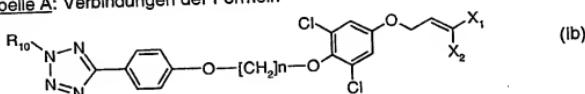
1467/02

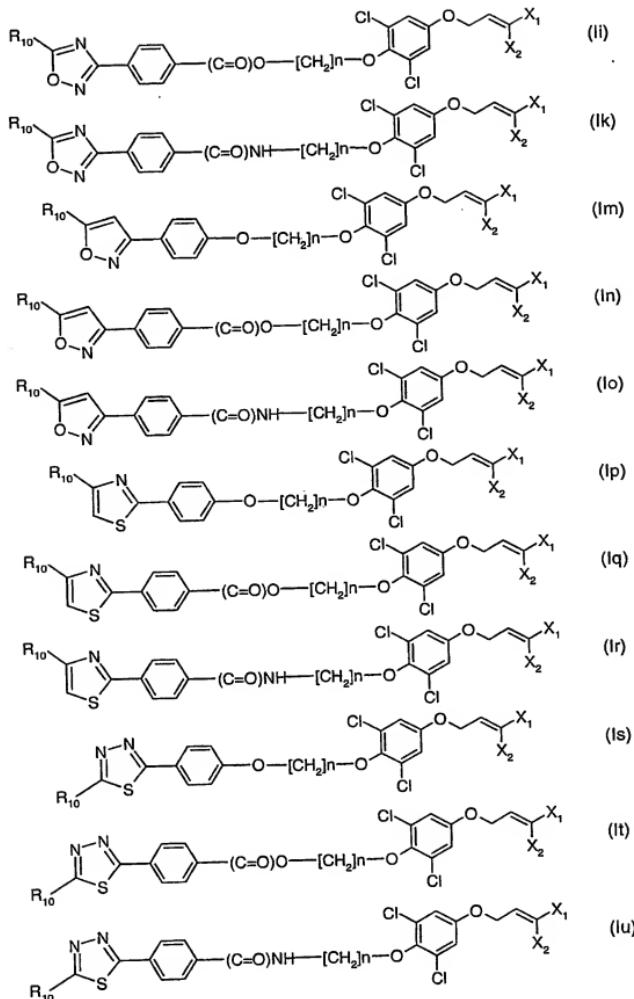
Nr.	E	¹ H-NMR (CDCl ₃) 300MHz
1.3		2.32 (m,2H), 4.18 (t,2H), 4.33 (t,2H), 4.39 (s,3H), 4.58 (d,2H), 6.11 (t,1H), 6.82 (s,2H), 7.03 (d,2H), 8.07 (d,2H)
1.4.		1.69 (t,3H), 2.32 (m,2H), 4.18 (t,2H), 4.32 (t,2H), 4.58 (d,2H), 4.68 (q,2H), 6.10 (t,1H), 6.82 (s,2H), 7.03 (d,2H), 8.08 (d,2H)
1.5		1.00 (t,3H), 2.10 (m,2H), 2.32 (m,2H), 4.18 (t,2H), 4.32 (t,2H), 4.53-4.67 (m,4H), 6.10 (t,1H), 6.82 (s,2H), 7.03 (d,2H), 8.08 (d,2H)
1.6		1.00 (d,6H), 2.23-2.53 (m,3H), 4.18 (t,2H), 4.32 (t,2H), 4.43(d,2H), 4.58 (d,2H), 6.11 (t,1H), 6.82 (s,2H), 7.03 (d,2H), 8.08 (d,2H)
1.7		1.00 (d,6H), 1.53-1.71 (m1H), 1.96 (m,2H), 2.32 (m,2H), 4.18 (t,2H), 4.33 (t,2H), 4.58 (d,2H), 4.65 (t,2H), 6.11 (t,1H), 6.82 (s,2H), 7.03 (d,2H), 8.08 (d,2H)
1.8		0.89 (t,3H), 1.20-1.43 (m,6H), 1.93-2.12 (m,2H), 2.32 (m,2H), 4.18 (t,2H), 4.33 (t,2H), 4.52-4.69 (m,4H), 6.11 (t,1H), 6.82 (s,2H), 7.03 (d,2H), 8.08 (d,2H)
1.9		2.31 (m,2H), 4.17 (t,2H), 4.31 (t,2H), 4.59 (d,2H), 6.11 (t,1H), 6.83 (s,2H), 7.04 (d,2H), 7.58 (d,2H), 8.08 (s,1H), 8.45 (s,1H)
1.10		2.32 (m,2H), 2.62 (s,3H), 4.18 (t,2H), 4.32 (t,2H), 4.59 (d,2H), 6.10 (t,1H), 6.82 (s,2H), 7.01 (d,2H), 8.00 (d,2H)
1.11		1.42 (t,3H), 2.30 (m,2H), 2.97 (q,2H), 4.18 (t,2H), 4.32 (t,2H), 4.58 (d,2H), 6.10 (t,1H), 6.82 (s,2H), 7.01 (d,2H), 8.00 (d,2H)
1.12		1.13-1.36 (m,4H), 2.17-2.38 (m,4H), 4.18 (t,2H), 4.32 (t,2H), 4.58 (d,2H), 6.12 (t,1H), 6.82 (s,2H), 7.00 (d,2H), 7.98 (d,2H)

M 87/02

Nr.	E	¹ H-NMR (CDCl ₃) 300MHz
1.13		2.32 (m,2H), 4.19 (t,2H), 4.35 (t,2H), 4.58 (d,2H), 6.10 (t,1H), 6.83 (s,2H), 7.06 (d,2H), 8.06 (d,2H)
1.14		2.32 (m,2H), 4.18 (t,2H), 4.33 (t,2H), 4.58 (d,2H), 6.10 (t,1H), 6.83 (s,2H), 7.03 (d,2H), 8.07 (d,2H), 8.70 (s,1H)
1.15		DMSO 2.12 (m,2H), 4.00 (t,2H), 4.20 (t,2H), 4.59 (d,2H), 6.48 (t,1H), 7.02-7.10 (s+d,4H), 7.67 (d,2H), 12.30-12.95 (s,1H)
1.16		2.31 (m,2H), 4.18 (t,2H), 4.32 (t,2H), 4.58 (d,2H), 6.10 (t,1H), 6.82 (s,2H), 7.02 (d,2H), 7.98 (d,2H)
1.17		2.32 (m,2H), 4.18 (t,2H), 4.31 (t,2H), 4.59 (d,2H), 6.10 (t,1H), 6.42 (s,1H), 6.82 (s,2H), 7.00 (d,2H), 7.70 (d,2H)
1.18		2.32 (m,2H), 2.83 (s,3H), 4.18 (t,2H), 4.37 (t,2H), 4.60 (d,2H), 6.12 (t,1H), 6.83 (s,2H), 7.09 (d,2H), 7.47 (d,2H)
1.19		1.50 (t,3H), 2.32 (m,2H), 3.49 (q,2H), 4.18 (t,2H), 4.35 (t,2H), 4.59 (d,2H), 6.11 (t,1H), 6.83 (s,2H), 7.08 (d,2H), 7.47 (d,2H)
1.20		1.50 (d,6H), 2.32 (m,2H), 4.08-4.20 (m,4H), 4.33 (t,2H), 4.59 (d,2H), 6.11 (t,1H), 6.83 (s,2H), 7.08 (d,2H), 7.47 (d,2H)
1.21		0.38 (m,2H), 0.68 (m,2H), 1.28 (m,1H), 2.32 (m,2H), 3.45 (d,2H), 4.19 (t,2H), 4.33 (t,2H), 4.59 (d,2H), 6.11 (t,1H), 6.83 (s,2H), 7.08 (d,2H), 7.48 (d,2H)

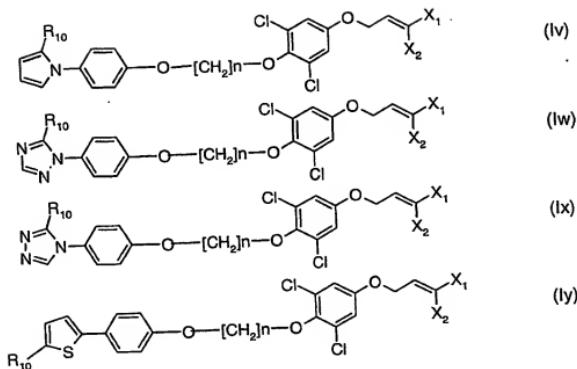
Nr.	E	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) 300MHz
1.22		2.33 (m,2H), 4.00 (t,2H), 4.35 (t,2H), 4.59 (d,2H), 5.21 (d,1H), 5.39 (d,1H), 5.92-6.07 (m,1H), 6.10 (t,1H), 6.83 (s,2H), 7.09 (d,2H), 7.47 (d,2H)
1.23		2.30 (m,2H), 2.50 (s,3H), 4.17 (t,2H), 4.30 (t,2H), 4.59 (d,2H), 6.10 (t,1H), 6.80 (s,1H), 6.82 (s,2H), 6.98 (d,2H), 7.88 (d,2H)

Tabelle A: Verbindungen der Formeln



1467/02

- 38 -



Nr.	X ₁	X ₂	R ₁₀
A.1	Cl	Cl	H
A.2	Cl	Cl	CN
A.3	Cl	Cl	Cl
A.4	Cl	Cl	Br
A.5	Cl	Cl	CH ₃
A.6	Cl	Cl	C ₂ H ₅
A.7	Cl	Cl	n-C ₃ H ₇
A.8	Cl	Cl	n-C ₄ H ₉
A.9	Cl	Cl	n-C ₅ H ₁₁
A.10	Cl	Cl	n-C ₆ H ₁₃
A.11	Cl	Cl	i-C ₃ H ₇
A.12	Cl	Cl	i-C ₄ H ₉
A.13	Cl	Cl	i-C ₅ H ₁₁
A.14	Cl	Cl	t-C ₄ H ₉
A.15	Cl	Cl	CH ₂ C(CH ₃) ₃
A.16	Cl	Cl	c-Propyl
A.17	Cl	Cl	CH ₂ (c-Propyl)
A.18	Cl	Cl	CF ₃
A.19	Cl	Cl	CH ₂ CF ₃
A.20	Cl	Cl	CH ₂ CHF ₂
A.21	Cl	Cl	CH ₂ CH ₂ F
A.22	Cl	Cl	CH ₂ CH=CH ₂
A.23	Cl	Cl	CH ₂ C≡CH
A.24	Cl	Cl	CH ₂ C≡CCH ₃
A.25	Cl	Cl	CH ₂ CH=CCl ₂

467/02

- 39 -

Nr.	X ₁	X ₂	R ₁₀
A.26	Cl	Cl	OH
A.27	Cl	Cl	OCH ₃
A.28	Cl	Cl	O-C ₂ H ₅
A.29	Cl	Cl	O-n-C ₃ H ₇
A.30	Cl	Cl	O-n-C ₄ H ₉
A.31	Cl	Cl	O-n-C ₅ H ₁₁
A.32	Cl	Cl	O-n-C ₆ H ₁₃
A.33	Cl	Cl	O-i-C ₃ H ₇
A.34	Cl	Cl	O-i-C ₄ H ₉
A.35	Cl	Cl	O-i-C ₅ H ₁₁
A.36	Cl	Cl	O-t-C ₄ H ₉
A.37	Cl	Cl	O-CH ₂ (CH ₃) ₃
A.38	Cl	Cl	O-c-Propyl
A.39	Cl	Cl	O-CH ₂ (c-Propyl)
A.40	Cl	Cl	O-CF ₃
A.41	Cl	Cl	O-CH ₂ CF ₃
A.42	Cl	Cl	O-CH ₂ CHF ₂
A.43	Cl	Cl	O-CH ₂ CH ₂ F
A.44	Cl	Cl	O-CH ₂ CH=CH ₂
A.45	Cl	Cl	O-CH ₂ C≡CH
A.46	Cl	Cl	O-CH ₂ C≡CCH ₃
A.47	Cl	Cl	O-CH ₂ CH=CCl ₂
A.48	Cl	Cl	SH
A.49	Cl	Cl	SCH ₃
A.50	Cl	Cl	S-C ₂ H ₅
A.51	Cl	Cl	S-n-C ₃ H ₇
A.52	Cl	Cl	S-n-C ₄ H ₉
A.53	Cl	Cl	S-n-C ₅ H ₁₁
A.54	Cl	Cl	S-n-C ₆ H ₁₃
A.55	Cl	Cl	S-i-C ₃ H ₇
A.56	Cl	Cl	S-i-C ₄ H ₉
A.57	Cl	Cl	S-i-C ₅ H ₁₁
A.58	Cl	Cl	S-t-C ₄ H ₉
A.59	Cl	Cl	S-CH ₂ C(CH ₃) ₃
A.60	Cl	Cl	S-c-Propyl
A.61	Cl	Cl	S-CH ₂ (c-Propyl)
A.62	Cl	Cl	S-CF ₃
A.63	Cl	Cl	S-CH ₂ CF ₃
A.64	Cl	Cl	S-CH ₂ CHF ₂
A.65	Cl	Cl	S-CH ₂ CH ₂ F
A.66	Cl	Cl	S-CH ₂ CH=CH ₂
A.67	Cl	Cl	S-CH ₂ C≡CH

087200

Nr.	X ₁	X ₂	R ₁₀
A.68	Cl	Cl	S-CH ₂ C≡CCH ₃
A.69	Cl	Cl	S-CH ₂ CH=CCl ₂
A.70	Cl	Cl	CH ₂ OH
A.71	Cl	Cl	CH ₂ OCH ₃
A.72	Cl	Cl	CH ₂ O-C ₂ H ₅
A.73	Cl	Cl	CH ₂ O-n-C ₃ H ₇
A.74	Cl	Cl	CH ₂ O-n-C ₄ H ₉
A.75	Cl	Cl	CH ₂ O-n-C ₅ H ₁₁
A.76	Cl	Cl	CH ₂ O-n-C ₆ H ₁₃
A.77	Cl	Cl	CH ₂ O-i-C ₃ H ₇
A.78	Cl	Cl	CH ₂ O-i-C ₄ H ₉
A.79	Cl	Cl	CH ₂ O-i-C ₅ H ₁₁
A.80	Cl	Cl	CH ₂ O-t-C ₄ H ₉
A.81	Cl	Cl	CH ₂ O-CH ₂ C(CH ₃) ₃
A.82	Cl	Cl	CH ₂ O-c-Propyl
A.83	Cl	Cl	CH ₂ O-CH ₂ (c-Propyl)
A.84	Cl	Cl	CH ₂ O-CF ₃
A.85	Cl	Cl	CH ₂ O-CH ₂ CF ₃
A.86	Cl	Cl	CH ₂ O-CH ₂ CHF ₂
A.87	Cl	Cl	CH ₂ O-CH ₂ CH ₂ F
A.88	Cl	Cl	CH ₂ O-CH ₂ CH=CH ₂
A.89	Cl	Cl	CH ₂ O-CH ₂ C≡CH
A.90	Cl	Cl	CH ₂ O-CH ₂ C≡CCH ₃
A.91	Cl	Cl	CH ₂ O-CH ₂ CH=CCl ₂
A.92	Cl	Cl	(CO)OH
A.93	Cl	Cl	(CO)OCH ₃
A.94	Cl	Cl	(CO)O-C ₂ H ₅
A.95	Cl	Cl	(CO)O-n-C ₃ H ₇
A.96	Cl	Cl	(CO)O-n-C ₄ H ₉
A.97	Cl	Cl	(CO)O-n-C ₅ H ₁₁
A.98	Cl	Cl	(CO)O-n-C ₆ H ₁₃
A.99	Cl	Cl	(CO)O-i-C ₃ H ₇
A.100	Cl	Cl	(CO)O-i-C ₄ H ₉
A.101	Cl	Cl	(CO)O-i-C ₅ H ₁₁
A.102	Cl	Cl	(CO)O-t-C ₄ H ₉
A.103	Cl	Cl	(CO)O-CH ₂ C(CH ₃) ₃
A.104	Cl	Cl	(CO)O-c-Propyl
A.105	Cl	Cl	(CO)O-CH ₂ (c-Propyl)
A.106	Cl	Cl	(CO)O-CF ₃
A.107	Cl	Cl	(CO)O-CH ₂ CF ₃
A.108	Cl	Cl	(CO)O-CH ₂ CHF ₂
A.109	Cl	Cl	(CO)O-CH ₂ CH ₂ F

1487402

Nr.	X ₁	X ₂	R ₁₀
A.110	Cl	Cl	(CO)O-CH ₂ CH=CH ₂
A.111	Cl	Cl	(CO)O-CH ₂ C≡CH
A.112	Cl	Cl	(CO)O-CH ₂ C≡CCH ₃
A.113	Cl	Cl	(CO)O-CH ₂ CH=CCl ₂
A.114	Cl	Cl	(CO)CH ₃
A.115	Cl	Cl	(CO)-C ₂ H ₅
A.116	Cl	Cl	(CO)-n-C ₃ H ₇
A.117	Cl	Cl	(CO)-n-C ₄ H ₉
A.118	Cl	Cl	(CO)-n-C ₅ H ₁₁
A.119	Cl	Cl	(CO)-n-C ₆ H ₁₃
A.120	Cl	Cl	(CO)-i-C ₃ H ₇
A.121	Cl	Cl	(CO)-i-C ₄ H ₉
A.122	Cl	Cl	(CO)-i-C ₅ H ₁₁
A.123	Cl	Cl	(CO)-t-C ₄ H ₉
A.124	Cl	Cl	(CO)-CH ₂ C(CH ₃) ₃
A.125	Cl	Cl	(CO)-c-Propyl
A.126	Cl	Cl	(CO)-CH ₂ (c-Propyl)
A.127	Cl	Cl	(CO)-CF ₃
A.128	Cl	Cl	(CO)-CH ₂ CF ₃
A.129	Cl	Cl	(CO)-CH ₂ CHF ₂
A.130	Cl	Cl	(CO)-CH ₂ CH ₂ F
A.131	Cl	Cl	(CO)-CH ₂ CH=CH ₂
A.132	Cl	Cl	(CO)-CH ₂ C≡CH
A.133	Cl	Cl	(CO)-CH ₂ C≡CCH ₃
A.134	Cl	Cl	(CO)-CH ₂ CH=CCl ₂
A.135	Br	Br	H
A.136	Br	Br	CN
A.137	Br	Br	Cl
A.138	Br	Br	Br
A.139	Br	Br	CH ₃
A.140	Br	Br	C ₂ H ₅
A.141	Br	Br	n-C ₃ H ₇
A.142	Br	Br	n-C ₄ H ₉
A.143	Br	Br	n-C ₅ H ₁₁
A.144	Br	Br	n-C ₆ H ₁₃
A.145	Br	Br	i-C ₃ H ₇
A.146	Br	Br	i-C ₄ H ₉
A.147	Br	Br	i-C ₅ H ₁₁
A.148	Br	Br	t-C ₄ H ₉
A.149	Br	Br	CH ₂ C(CH ₃) ₃
A.150	Br	Br	c-Propyl
A.151	Br	Br	CH ₂ (c-Propyl)

1937/02

- 42 -

Nr.	X ₁	X ₂	R ₁₀
A.152	Br	Br	CF ₃
A.153	Br	Br	CH ₂ CF ₃
A.154	Br	Br	CH ₂ CHF ₂
A.155	Br	Br	CH ₂ CH ₂ F
A.156	Br	Br	CH ₂ CH=CH ₂
A.157	Br	Br	CH ₂ C≡CH
A.158	Br	Br	CH ₂ C≡CCH ₃
A.159	Br	Br	CH ₂ CH=CCl ₂
A.160	Br	Br	OH
A.161	Br	Br	OCH ₃
A.162	Br	Br	O-C ₂ H ₅
A.163	Br	Br	O-n-C ₃ H ₇
A.164	Br	Br	O-n-C ₄ H ₉
A.165	Br	Br	O-n-C ₅ H ₁₁
A.166	Br	Br	O-n-C ₆ H ₁₃
A.167	Br	Br	O-i-C ₃ H ₇
A.168	Br	Br	O-i-C ₄ H ₉
A.169	Br	Br	O-i-C ₅ H ₁₁
A.170	Br	Br	O-t-C ₄ H ₉
A.171	Br	Br	O-CH ₂ C(CH ₃) ₃
A.172	Br	Br	O-c-Propyl
A.173	Br	Br	O-CH ₂ (c-Propyl)
A.174	Br	Br	O-CF ₃
A.175	Br	Br	O-CH ₂ CF ₃
A.176	Br	Br	O-CH ₂ CHF ₂
A.177	Br	Br	O-CH ₂ CH ₂ F
A.178	Br	Br	O-CH ₂ CH=CH ₂
A.179	Br	Br	O-CH ₂ C≡CH
A.180	Br	Br	O-CH ₂ C≡CCH ₃
A.181	Br	Br	O-CH ₂ CH=CCl ₂
A.182	Br	Br	SH
A.183	Br	Br	SCH ₃
A.184	Br	Br	S-C ₂ H ₅
A.185	Br	Br	S-n-C ₃ H ₇
A.186	Br	Br	S-n-C ₄ H ₉
A.187	Br	Br	S-n-C ₅ H ₁₁
A.188	Br	Br	S-n-C ₆ H ₁₃
A.189	Br	Br	S-i-C ₃ H ₇
A.190	Br	Br	S-i-C ₄ H ₉
A.191	Br	Br	S-i-C ₅ H ₁₁
A.192	Br	Br	S-t-C ₄ H ₉
A.193	Br	Br	S-CH ₂ C(CH ₃) ₃

1487/02

Nr.	X ₁	X ₂	R ₁₀
A.194	Br	Br	S-c-Propyl
A.195	Br	Br	S-CH ₂ (c-Propyl)
A.196	Br	Br	S-CF ₃
A.197	Br	Br	S-CH ₂ CF ₃
A.198	Br	Br	S-CH ₂ CHF ₂
A.199	Br	Br	S-CH ₂ CH ₂ F
A.200	Br	Br	S-CH ₂ CH=CH ₂
A.201	Br	Br	S-CH ₂ C≡CH
A.202	Br	Br	S-CH ₂ C≡CCH ₃
A.203	Br	Br	S-CH ₂ CH=CCl ₂
A.204	Br	Br	CH ₂ OH
A.205	Br	Br	CH ₂ OCH ₃
A.206	Br	Br	CH ₂ O-C ₂ H ₅
A.207	Br	Br	CH ₂ O-n-C ₃ H ₇
A.208	Br	Br	CH ₂ O-n-C ₄ H ₉
A.209	Br	Br	CH ₂ O-n-C ₆ H ₁₁
A.210	Br	Br	CH ₂ O-n-C ₈ H ₁₃
A.211	Br	Br	CH ₂ O-i-C ₃ H ₇
A.212	Br	Br	CH ₂ O-i-C ₄ H ₉
A.213	Br	Br	CH ₂ O-i-C ₆ H ₁₁
A.214	Br	Br	CH ₂ O-t-C ₄ H ₉
A.215	Br	Br	CH ₂ O-CH ₂ C(CH ₃) ₃
A.216	Br	Br	CH ₂ O-c-Propyl
A.217	Br	Br	CH ₂ O-CH ₂ (c-Propyl)
A.218	Br	Br	CH ₂ O-CF ₃
A.219	Br	Br	CH ₂ O-CH ₂ CF ₃
A.220	Br	Br	CH ₂ O-CH ₂ CHF ₂
A.221	Br	Br	CH ₂ O-CH ₂ CH ₂ F
A.222	Br	Br	CH ₂ O-CH ₂ CH=CH ₂
A.223	Br	Br	CH ₂ O-CH ₂ C≡CH
A.224	Br	Br	CH ₂ O-CH ₂ C≡CCH ₃
A.225	Br	Br	CH ₂ O-CH ₂ CH=CCl ₂
A.226	Br	Br	(CO)OH
A.227	Br	Br	(CO)OCH ₃
A.228	Br	Br	(CO)O-C ₂ H ₅
A.229	Br	Br	(CO)O-n-C ₃ H ₇
A.230	Br	Br	(CO)O-n-C ₄ H ₉
A.231	Br	Br	(CO)O-n-C ₅ H ₁₁
A.232	Br	Br	(CO)O-n-C ₆ H ₁₃
A.233	Br	Br	(CO)O-i-C ₃ H ₇
A.234	Br	Br	(CO)O-i-C ₄ H ₉
A.235	Br	Br	(CO)O-i-C ₅ H ₁₁

1987/02

Nr.	X ₁	X ₂	R ₁₀
A.236	Br	Br	(CO)O-t-C ₄ H ₉
A.237	Br	Br	(CO)O-CH ₂ C(CH ₃) ₃
A.238	Br	Br	(CO)O-c-Propyl
A.239	Br	Br	(CO)O-CH ₂ (c-Propyl)
A.240	Br	Br	(CO)O-CF ₃
A.241	Br	Br	(CO)O-CH ₂ CF ₃
A.242	Br	Br	(CO)O-CH ₂ CHF ₂
A.243	Br	Br	(CO)O-CH ₂ CH ₂ F
A.244	Br	Br	(CO)O-CH ₂ CH=CH ₂
A.245	Br	Br	(CO)O-CH ₂ C≡CH
A.246	Br	Br	(CO)O-CH ₂ C=CCH ₃
A.247	Br	Br	(CO)O-CH ₂ CH=CCl ₂
A.248	Br	Br	(CO)CH ₃
A.249	Br	Br	(CO)-C ₂ H ₅
A.250	Br	Br	(CO)-n-C ₃ H ₇
A.251	Br	Br	(CO)-n-C ₄ H ₉
A.252	Br	Br	(CO)-n-C ₅ H ₁₁
A.253	Br	Br	(CO)-n-C ₆ H ₁₃
A.254	Br	Br	(CO)-i-C ₃ H ₇
A.255	Br	Br	(CO)-i-C ₄ H ₉
A.256	Br	Br	(CO)-i-C ₅ H ₁₁
A.257	Br	Br	(CO)-t-C ₄ H ₉
A.258	Br	Br	(CO)-CH ₂ C(CH ₃) ₃
A.259	Br	Br	(CO)-c-Propyl
A.260	Br	Br	(CO)-CH ₂ (c-Propyl)
A.261	Br	Br	(CO)-CF ₃
A.262	Br	Br	(CO)-CH ₂ CF ₃
A.263	Br	Br	(CO)-CH ₂ CHF ₂
A.264	Br	Br	(CO)-CH ₂ CH ₂ F
A.265	Br	Br	(CO)-CH ₂ CH=CH ₂
A.266	Br	Br	(CO)-CH ₂ C≡CH
A.267	Br	Br	(CO)-CH ₂ C=CCH ₃
A.268	Br	Br	(CO)-CH ₂ CH=CCl ₂

Tabelle.2: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (Ib), worin n 2 ist, und die Kombination der Substituenten R₁₀, X₁ und X₂ für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.268 der Tabelle A entspricht.

Tabelle.3: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (Ib), worin n 3 ist, und die Kombination der Substituenten R₁₀, X₁ und X₂ für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.268 der Tabelle A entspricht.

1467402

Tabelle.4: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (Ib), worin n 4 ist, und die Kombination der Substituenten R₁₀, X₁ und X₂ für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.268 der Tabelle A entspricht.

Tabelle.5: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (Ib), worin n 5 ist, und die Kombination der Substituenten R₁₀, X₁ und X₂ für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.268 der Tabelle A entspricht.

Tabelle.6: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (Ic), worin n 2 ist, und die Kombination der Substituenten R₁₀, X₁ und X₂ für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.268 der Tabelle A entspricht.

Tabelle.7: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (Ic), worin n 3 ist, und die Kombination der Substituenten R₁₀, X₁ und X₂ für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.268 der Tabelle A entspricht.

Tabelle.8: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (Ic), worin n 4 ist, und die Kombination der Substituenten R₁₀, X₁ und X₂ für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.268 der Tabelle A entspricht.

Tabelle.9: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (Ic), worin n 5 ist, und die Kombination der Substituenten R₁₀, X₁ und X₂ für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.268 der Tabelle A entspricht.

Tabelle.10: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (Id), worin n 2 ist, und die Kombination der Substituenten R₁₀, X₁ und X₂ für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.268 der Tabelle A entspricht.

Tabelle.11: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (Id), worin n 3 ist, und die Kombination der Substituenten R₁₀, X₁ und X₂ für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.268 der Tabelle A entspricht.

Tabelle.12: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (Id), worin n 4 ist, und die Kombination der Substituenten R₁₀, X₁ und X₂ für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.268 der Tabelle A entspricht.

Tabelle.13: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (Id), worin n 5 ist, und die Kombination der Substituenten R₁₀, X₁ und X₂ für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.268 der Tabelle A entspricht.

Tabelle.14: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (Ie), worin n 2 ist, und die Kombination der Substituenten R₁₀, X₁ und X₂ für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.268 der Tabelle A entspricht.

Tabelle.15: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (le), worin n 3 ist, und die Kombination der Substituenten R₁₀, X₁ und X₂ für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.268 der Tabelle A entspricht.

Tabelle.16: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (le), worin n 4 ist, und die Kombination der Substituenten R₁₀, X₁ und X₂ für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.268 der Tabelle A entspricht.

Tabelle.17: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (le), worin n 5 ist, und die Kombination der Substituenten R₁₀, X₁ und X₂ für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.268 der Tabelle A entspricht.

Tabelle.18: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (lf), worin n 2 ist, und die Kombination der Substituenten R₁₀, X₁ und X₂ für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.268 der Tabelle A entspricht.

Tabelle.19: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (lf), worin n 3 ist, und die Kombination der Substituenten R₁₀, X₁ und X₂ für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.268 der Tabelle A entspricht.

Tabelle.20: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (lf), worin n 4 ist, und die Kombination der Substituenten R₁₀, X₁ und X₂ für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.268 der Tabelle A entspricht.

Tabelle.21: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (lf), worin n 5 ist, und die Kombination der Substituenten R₁₀, X₁ und X₂ für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.268 der Tabelle A entspricht.

Tabelle.22: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (lg), worin n 2 ist, und die Kombination der Substituenten R₁₀, X₁ und X₂ für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.268 der Tabelle A entspricht.

Tabelle.23: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (lg), worin n 3 ist, und die Kombination der Substituenten R₁₀, X₁ und X₂ für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.268 der Tabelle A entspricht.

Tabelle.24: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (lg), worin n 4 ist, und die Kombination der Substituenten R₁₀, X₁ und X₂ für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.268 der Tabelle A entspricht.

Tabelle.25: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (lg), worin n 5 ist, und die Kombination der Substituenten R₁₀, X₁ und X₂ für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.268 der Tabelle A entspricht.

187/02

Tabelle.26: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (Ih), worin n 2 ist, und die Kombination der Substituenten R₁₀, X₁ und X₂ für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.268 der Tabelle A entspricht.

Tabelle.27: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (Ih), worin n 3 ist, und die Kombination der Substituenten R₁₀, X₁ und X₂ für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.268 der Tabelle A entspricht.

Tabelle.28: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (Ih), worin n 4 ist, und die Kombination der Substituenten R₁₀, X₁ und X₂ für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.268 der Tabelle A entspricht.

Tabelle.29: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (Ih), worin n 5 ist, und die Kombination der Substituenten R₁₀, X₁ und X₂ für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.268 der Tabelle A entspricht.

Tabelle.30: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (II), worin n 2 ist, und die Kombination der Substituenten R₁₀, X₁ und X₂ für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.268 der Tabelle A entspricht.

Tabelle.31: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (II), worin n 3 ist, und die Kombination der Substituenten R₁₀, X₁ und X₂ für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.268 der Tabelle A entspricht.

Tabelle.32: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (II), worin n 4 ist, und die Kombination der Substituenten R₁₀, X₁ und X₂ für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.268 der Tabelle A entspricht.

Tabelle.33: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (II), worin n 5 ist, und die Kombination der Substituenten R₁₀, X₁ und X₂ für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.268 der Tabelle A entspricht.

Tabelle.34: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (Ik), worin n 2 ist, und die Kombination der Substituenten R₁₀, X₁ und X₂ für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.268 der Tabelle A entspricht.

Tabelle.35: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (Ik), worin n 3 ist, und die Kombination der Substituenten R₁₀, X₁ und X₂ für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.268 der Tabelle A entspricht.

Tabelle.36: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (Ik), worin n 4 ist, und die Kombination der Substituenten R₁₀, X₁ und X₂ für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.268 der Tabelle A entspricht.

1037/02

Tabelle.37: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (Ik), worin n 5 ist, und die Kombination der Substituenten R₁₀, X₁ und X₂ für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.268 der Tabelle A entspricht.

Tabelle.38: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (Im), worin n 2 ist, und die Kombination der Substituenten R₁₀, X₁ und X₂ für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.268 der Tabelle A entspricht.

Tabelle.39: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (Im), worin n 3 ist, und die Kombination der Substituenten R₁₀, X₁ und X₂ für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.268 der Tabelle A entspricht.

Tabelle.40: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (Im), worin n 4 ist, und die Kombination der Substituenten R₁₀, X₁ und X₂ für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.268 der Tabelle A entspricht.

Tabelle.41: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (Im), worin n 5 ist, und die Kombination der Substituenten R₁₀, X₁ und X₂ für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.268 der Tabelle A entspricht.

Tabelle.42: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (In), worin n 2 ist, und die Kombination der Substituenten R₁₀, X₁ und X₂ für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.268 der Tabelle A entspricht.

Tabelle.43: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (In), worin n 3 ist, und die Kombination der Substituenten R₁₀, X₁ und X₂ für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.268 der Tabelle A entspricht.

Tabelle.44: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (In), worin n 4 ist, und die Kombination der Substituenten R₁₀, X₁ und X₂ für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.268 der Tabelle A entspricht.

Tabelle.45: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (In), worin n 5 ist, und die Kombination der Substituenten R₁₀, X₁ und X₂ für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.268 der Tabelle A entspricht.

Tabelle.46: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (Io), worin n 2 ist, und die Kombination der Substituenten R₁₀, X₁ und X₂ für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.268 der Tabelle A entspricht.

Tabelle.47: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (Io), worin n 3 ist, und die Kombination der Substituenten R₁₀, X₁ und X₂ für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.268 der Tabelle A entspricht.

187/02

Tabelle.48: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (lo), worin n 4 ist, und die Kombination der Substituenten R₁₀, X₁ und X₂ für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.268 der Tabelle A entspricht.

Tabelle.49: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (lo), worin n 5 ist, und die Kombination der Substituenten R₁₀, X₁ und X₂ für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.268 der Tabelle A entspricht.

Tabelle.50: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (lp), worin n 2 ist, und die Kombination der Substituenten R₁₀, X₁ und X₂ für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.268 der Tabelle A entspricht.

Tabelle.51: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (lp), worin n 3 ist, und die Kombination der Substituenten R₁₀, X₁ und X₂ für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.268 der Tabelle A entspricht.

Tabelle.52: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (lp), worin n 4 ist, und die Kombination der Substituenten R₁₀, X₁ und X₂ für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.268 der Tabelle A entspricht.

Tabelle.53: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (lp), worin n 5 ist, und die Kombination der Substituenten R₁₀, X₁ und X₂ für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.268 der Tabelle A entspricht.

Tabelle.54: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (lq), worin n 2 ist, und die Kombination der Substituenten R₁₀, X₁ und X₂ für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.268 der Tabelle A entspricht.

Tabelle.55: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (lq), worin n 3 ist, und die Kombination der Substituenten R₁₀, X₁ und X₂ für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.268 der Tabelle A entspricht.

Tabelle.56: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (lq), worin n 4 ist, und die Kombination der Substituenten R₁₀, X₁ und X₂ für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.268 der Tabelle A entspricht.

Tabelle.57: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (lq), worin n 5 ist, und die Kombination der Substituenten R₁₀, X₁ und X₂ für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.268 der Tabelle A entspricht.

Tabelle.58: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (lr), worin n 2 ist, und die Kombination der Substituenten R₁₀, X₁ und X₂ für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.268 der Tabelle A entspricht.

Tabelle.59: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (Ir), worin n 3 ist, und die Kombination der Substituenten R₁₀, X₁ und X₂ für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.268 der Tabelle A entspricht.

Tabelle.60: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (Ir), worin n 4 ist, und die Kombination der Substituenten R₁₀, X₁ und X₂ für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.268 der Tabelle A entspricht.

Tabelle.61: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (Ir), worin n 5 ist, und die Kombination der Substituenten R₁₀, X₁ und X₂ für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.268 der Tabelle A entspricht.

Tabelle.62: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (Is), worin n 2 ist, und die Kombination der Substituenten R₁₀, X₁ und X₂ für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.268 der Tabelle A entspricht.

Tabelle.63: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (Is), worin n 3 ist, und die Kombination der Substituenten R₁₀, X₁ und X₂ für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.268 der Tabelle A entspricht.

Tabelle.64: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (Is), worin n 4 ist, und die Kombination der Substituenten R₁₀, X₁ und X₂ für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.268 der Tabelle A entspricht.

Tabelle.65: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (Is), worin n 5 ist, und die Kombination der Substituenten R₁₀, X₁ und X₂ für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.268 der Tabelle A entspricht.

Tabelle.66: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (It), worin n 2 ist, und die Kombination der Substituenten R₁₀, X₁ und X₂ für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.268 der Tabelle A entspricht.

Tabelle.67: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (It), worin n 3 ist, und die Kombination der Substituenten R₁₀, X₁ und X₂ für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.268 der Tabelle A entspricht.

Tabelle.68: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (It), worin n 4 ist, und die Kombination der Substituenten R₁₀, X₁ und X₂ für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.268 der Tabelle A entspricht.

Tabelle.69: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (It), worin n 5 ist, und die Kombination der Substituenten R₁₀, X₁ und X₂ für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.268 der Tabelle A entspricht.

1987/02

Tabelle.70: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (lu), worin n 2 ist, und die Kombination der Substituenten R₁₀, X₁ und X₂ für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.268 der Tabelle A entspricht.

Tabelle.71: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (lu), worin n 3 ist, und die Kombination der Substituenten R₁₀, X₁ und X₂ für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.268 der Tabelle A entspricht.

Tabelle.72: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (lu), worin n 4 ist, und die Kombination der Substituenten R₁₀, X₁ und X₂ für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.268 der Tabelle A entspricht.

Tabelle.73: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (lu), worin n 5 ist, und die Kombination der Substituenten R₁₀, X₁ und X₂ für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.268 der Tabelle A entspricht.

Tabelle.74: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (lv), worin n 2 ist, und die Kombination der Substituenten R₁₀, X₁ und X₂ für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.268 der Tabelle A entspricht.

Tabelle.75: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (lv), worin n 3 ist, und die Kombination der Substituenten R₁₀, X₁ und X₂ für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.268 der Tabelle A entspricht.

Tabelle.76: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (lv), worin n 4 ist, und die Kombination der Substituenten R₁₀, X₁ und X₂ für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.268 der Tabelle A entspricht.

Tabelle.77: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (lv), worin n 5 ist, und die Kombination der Substituenten R₁₀, X₁ und X₂ für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.268 der Tabelle A entspricht.

Tabelle.78: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (lw), worin n 2 ist, und die Kombination der Substituenten R₁₀, X₁ und X₂ für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.268 der Tabelle A entspricht.

Tabelle.79: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (lw), worin n 3 ist, und die Kombination der Substituenten R₁₀, X₁ und X₂ für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.268 der Tabelle A entspricht.

Tabelle.80: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (lw), worin n 4 ist, und die Kombination der Substituenten R₁₀, X₁ und X₂ für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.268 der Tabelle A entspricht.

1.67/02

Tabelle.81: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (Iw), worin n 5 ist, und die Kombination der Substituenten R₁₀, X₁ und X₂ für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.268 der Tabelle A entspricht.

Tabelle.82: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (Ix), worin n 2 ist, und die Kombination der Substituenten R₁₀, X₁ und X₂ für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.268 der Tabelle A entspricht.

Tabelle.83: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (Ix), worin n 3 ist, und die Kombination der Substituenten R₁₀, X₁ und X₂ für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.268 der Tabelle A entspricht.

Tabelle.84: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (Ix), worin n 4 ist, und die Kombination der Substituenten R₁₀, X₁ und X₂ für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.268 der Tabelle A entspricht.

Tabelle.85: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (Ix), worin n 5 ist, und die Kombination der Substituenten R₁₀, X₁ und X₂ für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.268 der Tabelle A entspricht.

Tabelle.86: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (Iy), worin n 2 ist, und die Kombination der Substituenten R₁₀, X₁ und X₂ für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.268 der Tabelle A entspricht.

Tabelle.87: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (Iy), worin n 3 ist, und die Kombination der Substituenten R₁₀, X₁ und X₂ für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.268 der Tabelle A entspricht.

Tabelle.88: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (Iy), worin n 4 ist, und die Kombination der Substituenten R₁₀, X₁ und X₂ für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.268 der Tabelle A entspricht.

Tabelle.89: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (Iy), worin n 5 ist, und die Kombination der Substituenten R₁₀, X₁ und X₂ für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.268 der Tabelle A entspricht.

24.6.7.1/02

Formulierungsbeispiele (% = Gewichtsprozent)Beispiel F1: Emulsions-Konzentrate

	a)	b)	c)
Wirkstoff	25%	40%	50%
Calciumdodecylbenzolsulfonat	5%	8%	6%
Ricinusölpolyethylenglykolether (36 mol EO)	5%	-	-
Tributylphenolpolyethylenglykolether (30 mol EO)	-	12%	4%
Cyclohexanon	-	15%	20%
Xylogemisch	65%	25%	20%

Mischen von fein gemahlenem Wirkstoff und Zusatzstoffen ergibt ein Emulsions-Konzentrat, das durch Verdünnen mit Wasser Emulsionen gewünschter Konzentration liefert.

Beispiel F2: Lösungen

	a)	b)	c)	d)
Wirkstoff	80%	10%	5%	95%
Ethylenglykolmonomethylether	20%	-	-	-
Polyethylenglykol (MG 400)	-	70%	-	-
N-Methylpyrrolid-2-on	-	20%	-	-
Epoxidiertes Kokosnussöl	-	-	1%	5%
Benzin (Siedegrenzen: 160-190°)	-	-	94%	-

Mischen von fein gemahlenem Wirkstoff und Zusatzstoffen ergibt eine Lösung, die zur Anwendung in Form kleinstter Tropfen geeignet ist.

Beispiel F3: Granulate

	a)	b)	c)	d)
Wirkstoff	5%	10%	8%	21%
Kaolin	94%	-	79%	54%
Hochdisperse Kieselsäure	1%	-	13%	7%
Attapulgit	-	90%	-	18%

Der Wirkstoff wird in Dichlormethan gelöst, die Lösung auf das Trägerstoffgemisch aufgesprüht und das Lösungsmittel im Vakuum abgedampft.

Biologische BeispieleBeispiel B1: Wirkung gegen Heliothis virescens Raupen

Junge Sojapflanzen werden mit einer wässrigen Emulsions-Spritzbrühe, die 400 ppm des Wirkstoffes enthält, besprüht. Nach dem Antrocknen des Spritzbelages werden die Sojapflanzen mit 10 Raupen des ersten Stadiums von Heliothis virescens besiedelt und in einen Plastikbehälter gegeben. 6 Tage später erfolgt die Auswertung. Aus dem Vergleich der

1967/02

Anzahl toter Raupen und des Frassschadens auf den behandelten zu denjenigen auf den unbehandelten Pflanzen wird die prozentuale Reduktion der Population bzw. die prozentuale Reduktion des Frassschadens (% Wirkung) bestimmt.

Die Verbindungen der Tabellen zeigen eine gute Wirkung gegen *Heliothis virescens* in diesem Test. Insbesondere die Verbindungen 1.3, 1.4, 1.5, 1.10 bis 1.13, 1.16, 1.17, 1.19 und 1.21 zeigen eine Wirkung über 80 %.

Beispiel B2 Wirkung gegen *Plutella xylostella* Raupen

Junge Kohlplänen werden mit einer wässrigen Emulsions-Spritzbrühe, die 400 ppm des Wirkstoffes enthält, besprüht. Nach dem Antrocknen des Spritzbelages werden die Kohlplänen mit 10 Raupen des dritten Stadiums von *Plutella xylostella* besiedelt und in einen Plastikbehälter gegeben. 3 Tage später erfolgt die Auswertung. Aus dem Vergleich der Anzahl toter Raupen und des Frassschadens auf den behandelten zu denjenigen auf den unbehandelten Pflanzen wird die prozentuale Reduktion der Population bzw. die prozentuale Reduktion des Frassschadens (% Wirkung) bestimmt.

Die Verbindungen der Tabellen zeigen eine gute Wirkung gegen *Plutella xylostella*. Insbesondere die Verbindungen 1.3, 1.4, 1.5, 1.10 bis 1.13, 1.16, 1.17, 1.19 und 1.21 zeigen eine Wirkung über 80 %.

Beispiel B3: Wirkung gegen *Spodoptera littoralis*

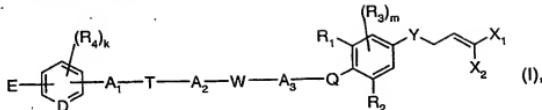
Junge Sojaplänen werden mit einer wässrigen Emulsionsspritzbrühe, enthaltend 400 ppm Wirkstoff, besprüht, nach Antrocknen des Spritzbelags mit 10 Raupen des ersten Stadiums von *Spodoptera littoralis* besiedelt und dann in einen Plastikbehälter gegeben. Aus den Vergleichen der Anzahl toter Raupen und des Frassschadens zwischen den behandelten und unbehandelten Pflanzen werden 3 Tage später die prozentuale Reduktion der Population und die prozentuale Reduktion des Frassschadens (% Wirkung) bestimmt.

Die Verbindungen der Tabellen zeigen gute Wirkung in diesem Test. So zeigen insbesondere die Verbindungen 1.3, 1.4, 1.5, 1.10 bis 1.13, 1.16, 1.17, 1.19 und 1.21 zeigen eine über 80%ige Wirkung.

1467/02

Patentansprüche

1. Eine Verbindung der Formel



worin

A_1 und A_2 unabhängig voneinander eine Bindung oder eine C_1 - C_6 -Alkylenbrücke, welche gegebenenfalls unabhängig voneinander ein- bis sechsmal mit C_3 - C_8 -Cycloalkyl, C_3 - C_8 -Cycloalkyl-C₁-C₆-alkyl oder C_1 -C₃-Haloalkyl substituiert ist;

A_3 eine C_1 - C_6 -Alkylenbrücke, welche gegebenenfalls unabhängig voneinander ein- bis sechsmal mit C_3 - C_8 -Cycloalkyl, C_3 - C_8 -Cycloalkyl-C₁-C₆-alkyl oder C_1 -C₃-Haloalkyl substituiert ist;

D CH oder N;

W O, NR₆, S, SO, SO₂, -C(=O)-O-, -O-C(=O)-, -C(=O)-NR₇ oder -NR₇-C(=O)-;

T eine Bindung, O, NH, NR₆, S, SO, SO₂, -C(=O)-O-, -O-C(=O)-, -C(=O)-NR₇ oder -NR₇-C(=O)-;

Q O, NR₆, S, SO oder SO₂;Y O, NR₆, S, SO oder SO₂;X₁ und X₂ unabhängig voneinander Fluor, Chlor oder Brom;

R₁, R₂ und R₃ unabhängig voneinander H, Halogen, OH, SH, CN, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Haloalkyl, C₁-C₆-Alkylcarbonyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Haloalkenyl, C₂-C₆-Alkinyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Haloalkoxy, C₂-C₆-Alkenyloxy, C₂-C₆-Haloalkenyloxy, C₂-C₆-Alkinyloxy, -(S=O)-C₁-C₆-Alkyl, -(SO)₂-C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxycarbonyl oder C₂-C₆-Haloalkenyloxy; wobei, wenn m 2 ist, die Substituenten R₃ unabhängig voneinander sind;

R₄ H, Halogen, OH, SH, CN, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Haloalkyl, C₁-C₆-Alkylcarbonyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Haloalkenyl, C₂-C₆-Alkinyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Haloalkoxy, C₂-C₆-Alkenyloxy, C₂-C₆-Haloalkenyloxy, C₂-C₆-Alkinyloxy, -(S=O)-C₁-C₆-Alkyl, -(SO)₂-C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxycarbonyl oder C₂-C₆-Haloalkenyloxy; wobei, wenn k grösser als 1 ist, die

24.07.02

Substituenten R₄ unabhängig voneinander sind; oder N(R₅)₂, worin die beiden R₅ unabhängig voneinander sind;

R₅ H, CN, OH, C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl-C₁-C₆-alkyl,
C₁-C₆-Haloalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Haloalkoxy, C₂-C₆-Alkenyloxy, C₂-C₆-Haloalkenyloxy,
C₂-C₆-Alkinyloxy, -C(=O)R₆, -C(=S)R₆, Phenyl, Benzyl; oder Phenyl, Phenylcarbonyl oder
Benzyl, welche im aromatischen Ring unabhängig voneinander ein- bis fünfach mit
Substituenten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Halogen, C₁-C₆-Alkyl, Halo-
gen-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Halogen-C₁-C₆-alkoxy, Hydroxy, Cyano und Nitro substituiert
sind;

oder beiden R₅ gemeinsam eine vier- bis achtgliedrige, geradkettige oder verzweigte,
Alkylenbrücke bilden, worin gegebenenfalls eine CH₂-Gruppe durch O, S oder NR₉ ersetzt
ist, bilden, und die Alkylenbrücke gegebenenfalls unabhängig voneinander ein- bis viermal
mit C₃-C₆-Cycloalkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl-C₁-C₆-alkyl oder C₁-C₃-Haloalkyl substituiert ist; oder

R₆ H, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₃-Haloalkyl, C₁-C₃-Haloalkylcarbonyl, C₁-C₆-Alkoxyalkyl,
C₁-C₆-Alkylcarbonyl oder C₃-C₆-Cycloalkyl;

R₇ H, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₃-Haloalkyl, C₁-C₃-Haloalkylcarbonyl, C₁-C₆-Alkoxyalkyl,
C₁-C₆-Alkylcarbonyl oder C₃-C₆-Cycloalkyl;

R₈ C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Haloalkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Haloalkenyl, C₂-C₆-Alkinyl,
C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Haloalkoxy, C₂-C₆-Alkenyloxy, C₂-C₆-Haloalkenyloxy, C₂-C₆-Alkinyloxy,
C₃-C₆-Cycloalkyl, Phenyl, Benzyl; oder Phenyl oder Benzyl, welche gegebenenfalls ein- bis
dreifach unabhängig voneinander mit Substituenten ausgewählt aus Halogen, CN, Nitro,
C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Haloalkyl, C₁-C₆-Alkylcarbonyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Haloalkenyl,
C₂-C₆-Alkinyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Haloalkoxy, C₁-C₆-Alkoxy carbonyl, C₁-C₃-Haloalkoxy-
carbonyl, und C₂-C₆-Haloalkenyloxy substituiert ist;

R₉ H, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₃-Haloalkyl, C₁-C₃-Haloalkylcarbonyl, C₁-C₆-Alkoxyalkyl,
C₁-C₆-Alkylcarbonyl oder C₃-C₆-Cycloalkyl;

k, falls D Stickstoff bedeutet, 1, 2 oder 3; oder, falls D CH bedeutet, 1, 2, 3 oder 4;

m 1 oder 2;

E Heteroaryl, welches gegebenenfalls – je nach Substitutionsmöglichkeit am Ring,
ein- bis vierfach unabhängig voneinander mit Substituenten ausgewählt aus R₁₀ substituiert
ist; und

487/02

R₁₀ Halogen, CN, NO₂, OH, SH, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Haloalkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Haloalkenyl, C₃-C₆-Alkinyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₃-C₆ Cycloalkyl-C₁-C₆Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Haloalkoxy, C₁-C₆-Alkenyloxy, C₂-C₆-Haloalkenyloxy, C₃-C₆ Alkinyloxy; C₃-C₆-Haloalkinyloxy, C₃-C₆-Cycloalkyl-C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylcarbonyl, C₁-C₆-Haloalkylcarbonyl, C₁-C₆-Alkoxy carbonyl, C₁-C₆-Alkylcarbonyl-C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy carbonyl-C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkythio, C₁-C₆-Alkenylthio, C₃-C₆-Alkinylthio, C₃-C₆-Cycloalkyl-C₁-C₆-alkylthio, C₃-C₆-Haloalkinyl, C₂-C₆-Haloalkenylthio, C₁-C₆-Haloalkylthio, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Haloalkoxy-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆ Alkenyloxy-C₁-C₆-alkyl, C₂-C₆ Haloalkenyloxy-C₁-C₆-alkyl, NH₂, NH(C₁-C₆-Alkyl), N(C₁-C₆-Alkyl)₂, C₁-C₆-Alkyl carbonylamino, C₁-C₆-Haloalkylcarbonylamino, C₁-C₆-Alkoxy carbonylamino, C₁-C₆-Alkylaminocarbonylamino; gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder gegebenenfalls substituiertes Benzyl bedeutet;

und gegebenenfalls ihre möglichen E/Z-Isomeren, E/Z-Isomerengemische und/oder Tautomeren, jeweils in freier Form oder in Salzform.

2. Eine Verbindung gemäss Anspruch 1 der Formel (I) in freier Form.

3. Eine Verbindung gemäss einem der Ansprüche 1 oder 2 der Formel (I), worin X₁ und X₂ Chlor oder Brom sind.

4. Schädlingsbekämpfungsmittel, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens eine Verbindung gemäss Anspruch 1 der Formel (I), in freier Form oder in agrochemisch verwendbarer Salzform, als Wirkstoff und mindestens einen Hilfsstoff enthält.

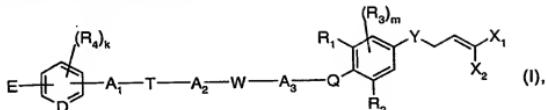
5. Verfahren zur Herstellung eines Mittels wie in Anspruch 4 beschrieben, dadurch gekennzeichnet, dass man den Wirkstoff mit dem (den) Hilfsstoff(en) innig vermischt.

6. Verfahren zur Bekämpfung von Schädlingen, dadurch gekennzeichnet, dass man man ein pestizidesMittel wie in Anspruch 4 beschrieben auf die Schädlinge oder ihren Lebensraum appliziert.

7. Verwendung einer Verbindung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3 der Formel (I), in freier Form oder gegebenenfalls in agrochemisch verwendbarer Salzform, zur Herstellung eines Mittels wie in Anspruch 4 beschrieben.

Zusammenfassung

Beschrieben werden Verbindungen der Formel



worin

A₁, A₂ und A₃ eine C₁-C₆-Alkylenbrücke;

D CH oder N;

W beispielsweise O, S, SO, SO₂, -C(=O)-O-, oder -O-C(=O)-;

T eine Bindung oder beispielsweise O, NH, , S, SO, oder SO₂;

Q beispielsweise O, S, SO oder SO₂;

Y beispielsweise O, S, SO oder SO₂;

X₁ und X₂ unabhängig voneinander Fluor, Chlor oder Brom;

R₁, R₂ und R₃ beispielsweise H, Halogen, OH, SH, CN, oder Nitro;

R₄ beispielsweise H; Halogen; OH, SH, CN, Nitro oder C₁-C₆-Alkyl;

R₅ beispielsweise H, CN, OH, C₁-C₆-Alkyl oder C₃-C₈-Cycloalkyl;

k, falls D Stickstoff bedeutet, 1, 2 oder 3; oder, falls D CH bedeutet, 1, 2, 3 oder 4;

m 1 oder 2;

E Heteroaryl, welches gegebenenfalls – je nach Substitutionsmöglichkeit am Ring, ein- bis vierfach unabhängig voneinander mit Substituenten ausgewählt aus R₁₀ substituiert ist; und R₁₀ beispielsweise Halogen, CN, NO₂, OH, SH oder C₁-C₆-Alkyl;

und gegebenenfalls ihre möglichen E/Z-Isomeren, E/Z-Isomerengemische und/oder Tautomeren, jeweils in freier Form oder in Salzform, ein Verfahren zur Herstellung und die Verwendung dieser Verbindungen, Schädlings-bekämpfungsmittel, deren Wirkstoff aus diesen Verbindungen, oder einem agrochemisch verwendbaren Salz davon, ausgewählt ist, ein Verfahren zur Herstellung und die Verwendung dieser Mittel, mit diesen Mitteln behandeltes pflanzliches Vermehrungsgut und ein Verfahren zur Bekämpfung von Schädlingen.